ORSAY

N° d'~~enregistrement~~ ordre
~~au C.N.R.S.~~

1514

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DE PARIS SUD

CENTRE D'ORSAY

par

Rémy MEVREL

pour obtenir

Le grade de Docteur Es-Sciences

Sujet : CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA COHESION D'UN CRISTAL MOLECULAIRE, L'OCTOGENE β ET DE SON ADHESION AVEC UN POLYMERE

soutenue le 26 juin 1975 devant la Commission d'Examen :

MM.	J. FRIEDEL	Président.
	M. MAGAT	Examinateurs.
	J. PHILIBERT	
	S. POULARD	
	A. ZAREMBOVITCH	

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548126_0018

N° d'enregistrement
au C.N.R.S.

THESE

présentée

A L'UNIVERSITE DE PARIS SUD

CENTRE D'ORSAY

par

Rémy MEVREL

pour obtenir

Le grade de Docteur Es-Sciences

Sujet : CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA COHESION D'UN CRISTAL MOLECULAIRE, L'OCTOGENE β ET DE SON ADHESION AVEC UN POLYMERE

soutenue le 26 juin 1975 devant la Commission d'Examen :

MM.	J. FRIEDEL	Président.
	M. MAGAT	Examinateurs.
	J. PHILIBERT	
	S. POULARD	
	A. ZAREMBOVITCH	

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Ce travail a été effectué au Commissariat à l'Energie Atomique, dans le Centre d'Etudes de VAUJOURS. Je remercie M. POULARD pour m'avoir accueilli dans son service et proposé le sujet de cette étude.

M. le Professeur PHILIBERT a dirigé ce travail. Je tiens à lui exprimer ma reconnaissance pour les conseils et les encouragements qu'il m'a prodigués.

Je tiens à remercier M. le Professeur FRIEDEL pour l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail en acceptant la présidence du Jury.

J'adresse également mes remerciements à MM. les Professeurs MAGAT et ZAREMBOVITCH pour avoir bien voulu accepter de juger cette étude.

Je remercie tous ceux qui m'ont aidé au cours de ce travail et notamment Georges RICHOUX, Jacques ROUCOU, Jean SOREL et Jean DUMIEL par des discussions ou des suggestions, ainsi que MM. Claude LOYER, René BONJEAN et Jean BATICLE par leur collaboration technique.

Enfin, j'associe à ces remerciements tous ceux qui ont participé à la réalisation matérielle de cet ouvrage.

.../...

SOMMAIRE

	Pages
INTRODUCTION.	1
PREMIERE PARTIE : DETERMINATION EXPERIMENTALE DES CONSTANTES ELASTIQUES DE L'OCTOGENE β .	6
I. 1 - Relation entre vitesses de phase et constantes élastiques.	7
I. 1. 1 - Rappels théoriques.	
I. 1. 2 - La méthode de perturbation de Neighbours et Schacher.	9
I. 1. 3 - La méthode par itérations.	13
I. 2 - Détermination expérimentale des vitesses.	16
I. 2. 1 - Rappels théoriques.	17
I. 2. 2 - Le dispositif expérimental.	23
I. 3 - Les résultats.	24
I. 4 - Conclusion.	29
DEUXIEME PARTIE : CALCUL DE PROPRIETES ELASTIQUES DE L'OCTOGENE β PAR LA METHODE DE SOMMATION DE POTENTIELS INTERATOMIQUES.	30
II. 1 - Les hypothèses.	31
II. 1. 1 - Molécules rigides.	
II. 1. 2 - L'approximation quasi-harmonique.	
II. 1. 3 - Le potentiel intermoléculaire.	33

.../...

Pages

II. 2 - La structure du cristal. 39

II. 2. 1 - Les conditions d'équilibre.

II. 2. 2 - La structure du réseau. 40

II. 2. 3 - Les constantes élastiques. 45

II. 3 - Calcul de l'énergie de surface. 49

II. 4 - Conclusion. 52

TROISIEME PARTIE : LE CALCUL DE L'ENERGIE D'INTERACTION D'UN MONOMERE AVEC L'OCTOGENE β . 54

III. 1 - La méthode. 56

III. 2 - Les résultats. 58

III. 3 - Conclusion. 68

CONCLUSION. 69

ANNEXE I : POTENTIELS DE DISPERSION-REPULSION. 73

ANNEXE II : LE CALCUL DES CHARGES ATOMIQUES DANS UNE MOLECULE : METHODES INDO ET DE DEL RE. 77

ANNEXE III : ETUDE DES PROGRAMMES DE CALCUL. 85

ANNEXE IV : EXPERIENCES DE MOUILLABILITE. 97

BIBLIOGRAPHIE. 109 à 120

* * * * * *

INTRODUCTION

Ce travail se place dans le cadre d'une étude relative à l'adhésion d'un cristal moléculaire, l'octogène β , avec un polymère. Nous n'avons fait qu'aborder le problème des forces responsables de cette adhésion. Ces forces sont à très courte portée (~ 20 Å) et les énergies mises en jeu très faibles (5-10 kcal/mole) ; il est donc délicat d'étudier l'interface de manière directe.

Dans une approche préliminaire empirique, nous avions abordé l'étude de l'interaction de la surface du cristal et de plusieurs polymères avec différents liquides (mesures d'angles de contact) dans le cadre des schémas de FOWKES (1964) et KAELBLE (1971). Cette description suscite de nombreuses difficultés d'interprétations et nous nous sommes proposés, ce qui fait l'objet de ce travail, d'estimer l'énergie d'interaction de polymères avec un cristal moléculaire d'après une méthode de sommation de potentiels interatomiques. Cette méthode, très utilisée pour la description de cristaux moléculaires (KITAIGORODSKII, 1973) n'avait pas, à notre connaissance, été appliquée au problème de deux matériaux en contact. Il existait des estimations fondées sur les approches de HAMAKER ou de LIFSHITZ (par exemple PADDAY et UFFINDELL, 1968 ; KRUPP, 1967), mais elles négligent le rôle de la structure atomique de l'interface.

Afin de vérifier dans quelle mesure l'octogène β , dont la molécule comporte des groupements très polaires, pouvait être décrit par la méthode de sommation de potentiels interatomiques, nous en avons calculé la structure (paramètres de la maille, orientation des molécules) les constantes élastiques et l'énergie de surface.

.../...

Par ailleurs, afin de pouvoir confronter les valeurs théoriques à l'expérience, nous avons déterminé les constantes élastiques de l'octogène β à partir de mesures de vitesses effectuées d'après l'enregistrement du coefficient de réflexion d'une onde ultrasonore à l'interface liquide - solide, en fonction de l'angle d'incidence et de la direction de propagation.

Après la présentation de quelques rappels concernant l'octogène β , nous exposons dans une première partie, la détermination expérimentale des constantes élastiques.

La deuxième partie comprend les calculs de propriétés élastiques de l'octogène β par la méthode de sommation de potentiels interatomiques.

Enfin, le calcul de l'énergie d'interaction de monomères avec la surface du cristal et l'estimation de l'énergie d'interaction polymères - octogène β font l'objet de la troisième partie.

L'octogène β (ou β-cyclotetraméthylène - tétranitramine) est un composé dont les propriétés structurelles et technologiques sont intéressantes. (Il est connu sous le nom HMX - β dans le domaine des explosifs).

Dans le tableau 1 sont reportés les domaines de stabilité et la structure des différentes formes de l'octogène.

La structure de l'octogène β a été étudiée aux rayons X par EYLAND et PEPINSKY (1955), CADY, LARSON, CRAMER (1963) et en diffraction de neutrons par CHOI et BOUTIN (1970). Il cristallise dans le système monoclinique de groupe d'espace $P\,2_1/c$ - C_{2h}^5 avec deux molécules centrosymétriques par maille dont les centres sont situés en (0 , 0 , 0) et (0 , $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$). Les paramètres de la maille sont : a = 6.54 Å ; b = 11.05 Å ; c = 8.70 Å ; β = 124,3°. Sa densité est 1,96 g/cm^3.

Les spectres infrarouge et Raman ont été déterminés par CAVAGNAT (1972) et IQBAL et Coll. (1974).

.../...

Tableau 1

Les formes cristallographiques de l'octogène
(d'après CADY et SMITH, 1961 ; CADY, LARSON et CRAMER, 1963; (COBBLEDICK et SMALL, 1974).

Forme	Stabilité	Structure
β	jusqu'à 103°C	Monoclinique P 2_1 /c
α	103°C - 162°C	Orthorhombique F dd 2
γ	métastable	Monoclinique Pc ou P 2/c
δ	162°C - 265°C	Hexagonal P6_1

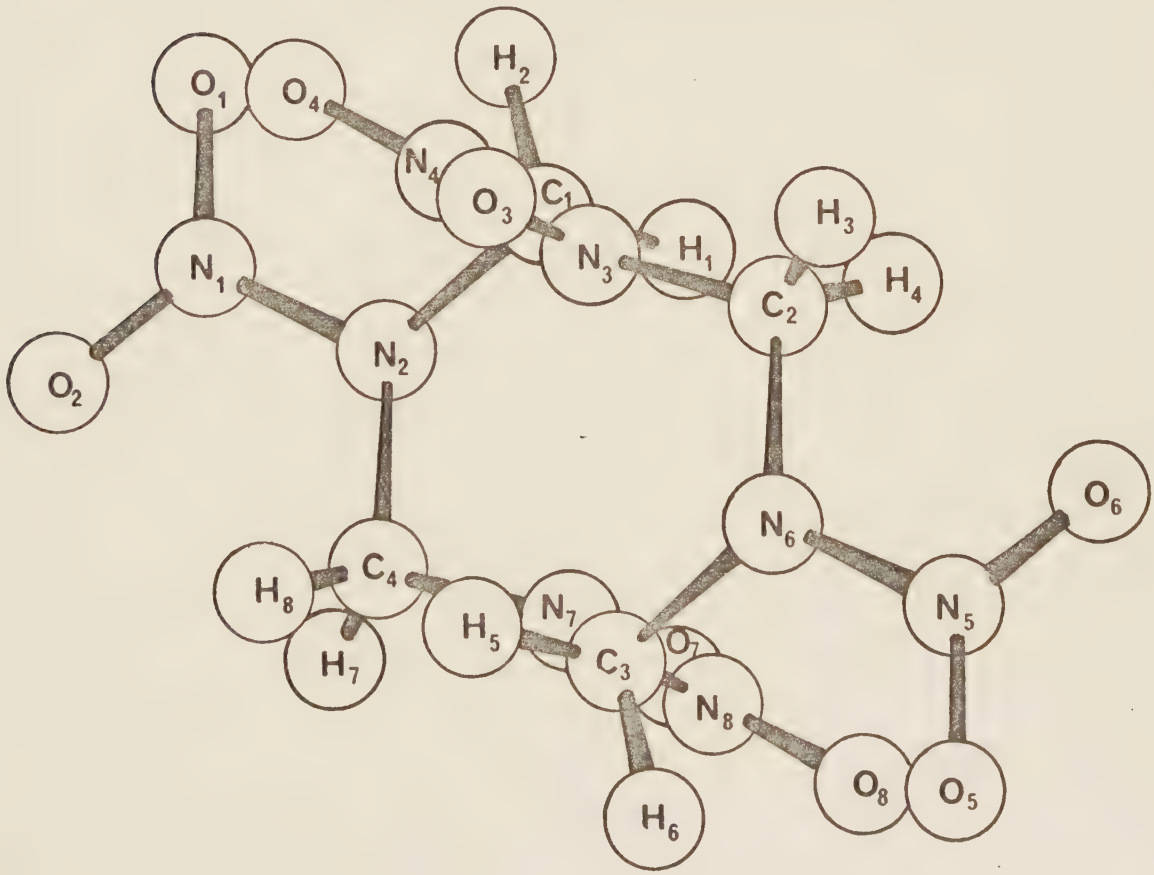


Figure 1 : La molécule d'octogène β

.../...

PREMIERE PARTIE

DETERMINATION EXPERIMENTALE

DES CONSTANTES ELASTIQUES DE L'OCTOGENE β .

.../...

La détermination expérimentale des constantes élastiques nous était utile pour la confrontation avec les valeurs théoriques calculées dans la deuxième partie et, de ce fait, pour la connaissance des limites du modèle employé.

I. 1 - RELATION ENTRE VITESSES DE PHASES ET CONSTANTES ELASTIQUES.

I. 1. 1 - Rappels théoriques (MUSGRAVE, 1970).

Le comportement élastique d'un solide est défini par le tenseur des constantes élastiques **C**ijkl. D'après la loi de HOOKE, le tenseur des contraintes σ_{ij} dépend linéairement des déformations ϵ_{kl} par la relation :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl}\ \epsilon_{kl} \qquad (i, j, k, l = 1, 3) \qquad (1)$$

ou en notation matricielle :

$$\sigma_i = C_{ij}\ \epsilon_j \qquad (i, j = 1, 6) \qquad (2)$$

Le nombre de constantes élastiques indépendantes dépend de la symétrie du matériau. Pour un solide isotrope ce nombre est 2; en revanche, pour un solide de la structure triclinique , il est de 21 et pour un corps de structure monoclinique tel que l'octogène β il est de 13.

Considérons une onde plane de vecteur d'onde $\vec{k}$ de composantes k_j . Le déplacement associé à cette onde a pour composantes :

$$u_k = A\ p_k\ e^{i(k_j x_j - \omega t)} = A\ p_k\ e^{i\frac{\omega}{v}(n_j x_j - v t)} \qquad (3)$$

A est l'amplitude (scalaire), ω la fréquence angulaire, $\vec{x}$ le vecteur d'espace, **Re**($\vec{n}$) la normale à la surface d'onde et **v** la vitesse de phase. Il y a polarisation elliptique si p_k est complexe et atténuation spatiale si k_j est complexe.

.../...

L'équation de mouvement d'un élément de volume s'écrit lorsqu'il n'existe pas de forces de volume :

$$\rho \ \ddot{u}_i = \frac{\partial \sigma_{ij}}{\partial x_j}$$

ρ : masse volumique.

D'après la loi de HOOKE et pour de petits déplacements :

$$\sigma_{ij} = C_{ijkl} \ \epsilon_{kl} = C_{ijkl} \frac{\partial u_k}{\partial x_l}$$

Ainsi, l'équation de mouvement s'écrit :

$$\rho \ \ddot{u}_i = C_{ijkl} \ \frac{\partial^2 u_i}{\partial x_j \partial x_l}$$

Pour un déplacement de la forme (3) cette relation devient :

$$\left(C_{ijkl} \ k_j \ k_l - \rho \ \omega^2 \ \delta_{ik} \right) p_k = 0$$

Il existe donc un déplacement différent de zéro pour les vecteurs d'onde, racines de l'équation séculaire suivante :

$$\det \left| C_{ijkl} \ k_j \ k_l - \rho \ \omega^2 \ \delta_{ik} \right| = 0 \qquad (4)$$

δ_{ik} est le symbole de KRONECKER.

ou

$$\det \left| C_{ijkl} \ n_j \ n_l - \rho \ v^2 \ \delta_{ik} \right| = 0 \qquad (5)$$

Pour une direction de propagation donnée, cette équation a trois solutions en v auxquelles correspondent trois ondes. Dans le cas isotrope, le déplacement est soit colinéaire, soit perpendiculaire à la direction de propagation, caractérisant ainsi des ondes longitudinale et transversales. Dans le cas anisotrope, cette condition n'est plus réalisée

.../...

mais on adopte par analogie les termes d'ondes quasi longitudinale et quasi transversales.

Notre problème est de déterminer le tenseur C_{ijkl} à partir de mesures de vitesses de phase dans différentes directions. C'est un problème relativement complexe pour des matériaux de faible symétrie (monoclinique ou triclinique). Trois méthodes, à notre connaissance, ont fait l'objet de publications.

ALEKSANDROV (1963), HUNTINGTON (1969) ont choisi des directions de propagation privilégiées pour lesquelles l'équation (5) se simplifie. Cette méthode nécessite l'obtention de faces particulières et suscite des difficultés de taille et de polissage de monocristaux qu'il ne nous était pas aisé de résoudre en raison des propriétés mécaniques et explosives de l'octogène β .

NEIGHBOURS et SCHACHER (1967) ont élaboré une méthode de perturbation qui fait l'objet du paragraphe I. 1. 2.

Enfin, la dernière méthode consiste à minimiser l'écart entre les vitesses expérimentales et les vitesses calculées à partir d'un ensemble de valeurs C_{ijkl} par approximations successives. Elle est exposée dans le paragraphe I. 1. 3. Elle a été employée par KRUPNYI (1972) et par HAUSSUHL et SIEGERT (1969).

I. 1. 2 - Méthode de perturbation de NEIGHBOURS et SCHACHER (1967).

Soit (X, Y, Z) le repère orthogonal lié aux axes cristallographiques du matériau et (x', y', z') un repère orthogonal lié à l'onde définie par les conditions suivantes:

x' dans la direction de l'onde.

y' appartient au plan (X, Y).

Les équations de mouvement dans ce repère sont :

$$\rho \frac{\partial^2 u'}{\partial t^2} = C'_{11} \frac{\partial^2 u'}{\partial x^2} + C'_{16} \frac{\partial^2 v'}{\partial x^2} + C'_{15} \frac{\partial^2 w'}{\partial x^2}$$

$$\rho \frac{\partial^2 v'}{\partial t^2} = C'_{16} \frac{\partial^2 u'}{\partial x^2} + C'_{66} \frac{\partial^2 v'}{\partial x^2} + C'_{56} \frac{\partial^2 w'}{\partial x^2}$$

$$\rho \frac{\partial^2 w'}{\partial t^2} = C'_{15} \frac{\partial^2 u'}{\partial x^2} + C'_{56} \frac{\partial^2 v'}{\partial x^2} + C'_{55} \frac{\partial^2 w'}{\partial x^2}$$

(u', v', w') représentent les composantes du déplacement et C'_{ij} le tenseur des constantes élastiques dans le repère (x', y', z').

L'équation séculaire (5) prend la forme :

$$\begin{vmatrix} C'_{11} - \rho v^2 & C'_{16} & C'_{15} \\ C'_{16} & C'_{66} - \rho v^2 & C'_{56} \\ C'_{15} & C'_{56} & C'_{55} - \rho v^2 \end{vmatrix} = 0$$

NEIGHBOURS et SCHACHER ont proposé la solution suivante, selon un développement en perturbation :

$$C'_{11} = \rho v_1^2 - \left[\frac{C'^2_{15}}{C'_{11} - C'_{55}} + \frac{C'^2_{16}}{C'_{11} - C'_{66}} + \frac{2 C'_{15} C'_{16} C'_{56}}{(C'_{11} - C'_{55})(C'_{11} - C'_{66})} + \cdots \right]$$

$$C'_{66} = \rho v_2^2 - \left[\frac{C'^2_{16}}{C'_{66} - C'_{11}} + \frac{C'^2_{56}}{C'_{66} - C'_{55}} + \frac{2 C'_{15} C'_{16} C'_{56}}{(C'_{66} - C'_{11})(C'_{66} - C'_{55})} + \cdots \right] \quad (6)$$

.../...

$$C'_{55} = \rho\, v_3^2 - \left[\frac{C'^2_{15}}{C'_{55} - C'_{11}} + \frac{C'^2_{56}}{C'_{55} - C'_{66}} + \frac{2\, C'_{15}\, C'_{16}\, C'_{56}}{(C'_{55} - C'_{11})(C'_{55} - C'_{66})} + \cdots \right]$$

Lorsque les modes sont purs (déplacement parallèle ou perpendiculaire à la surface), le terme de perturbation disparaît et il reste :

$$C'_{11} = \rho\, v_1^2 \quad ; \quad C'_{66} = \rho\, v_2^2 \quad ; \quad C'_{55} = \rho\, v_3^2$$

Dans le cas général, les termes de perturbation sont différents de zéro et le système doit être résolu par itérations. La convergence du procédé n'est pas démontrée. Le passage des C'_{ij} (repère x', y', z') aux C_{ij} (repère X, Y, Z) s'effectue par le système suivant :

$$C'_{15} = -l^4 n \alpha^{-1} C_{11} - 2 l^2 m^2 n \alpha^{-1}(C_{12} + 2C_{66}) + l^2 n \alpha^{-1}(1 - 2n^2)(C_{13} + 2C_{55}) + l^3 \alpha^{-1}(1 - 4n^2) C_{15}$$

$$- m^4 n \alpha^{-1} C_{22} + m^2 n \alpha^{-1}(1 - 2n^2)(C_{23} + 2C_{44}) + l m^2 \alpha^{-1}(1 - 4n^2)(C_{25} + 2C_{46}) + n^3 \alpha C_{33}$$

$$+ l n^2 \alpha^{-1}(3 - 4n^2) C_{35}$$

$$C'_{56} = l^3 m n \alpha^{-2} C_{11} - l m n \alpha^{-2}(l^2 - m^2)(C_{12} + 2C_{66}) - l m n (C_{13} - C_{23}) - l^2 m \alpha^{-2}(1 - 3n^2) C_{15}$$

$$- l m^3 n \alpha^{-2} C_{22} - \left[m n^2 \alpha^{-2}(l^2 - m^2) - l^2 m \right] C_{25} - m n^2 C_{35}$$

$$+ l m n \alpha^{-2}(1 - 2n^2)(C_{44} - C_{55}) - m \alpha^{-2} \left[2 l^2 n^2 - (l^2 - m^2)(1 - 2n^2) \right] C_{46}$$

$$C'_{16} = -l^2 m \alpha^{-1} C_{11} + l m \alpha^{-1}(l^2 - m^2)(C_{12} + 2C_{66}) - l m n^2 \alpha^{-1}(C_{13} - C_{23} - 2C_{44} + 2C_{55}) - 3 l^2 m n \alpha^{-1} C_{15}$$

$$+ l m^3 \alpha^{-1} C_{22} + m n \alpha^{-1}(2 l^2 - m^2)(C_{25} + 2C_{46}) - m n^3 \alpha^{-1} C_{35}$$

.../...

$$C'_{11} = l^4 C_{11} + 2l^2m^2(C_{12}+2C_{66}) + 2l^2n^2(C_{13} + 2C_{55}) + 4l^3n C_{15} + m^4 C_{22}$$
$$+ 2m^2n^2(C_{23} + 2C_{44}) + 4lm^2n(C_{25} + 2C_{46}) + n^4 C_{33} + 4ln^3 C_{35}$$

$$C'_{55} = l^4 n^2 \alpha^{-2} C_{11} + 2l^2m^2n^2\alpha^{-2}(C_{12} + 2C_{66}) - 2l^2n^2C_{13} - 2l^3n\alpha^{-2}(1-2n^2)C_{15}$$
$$+ m^4n^2\alpha^{-2}C_{22} - 2m^2n^2C_{23} - 2lm^2n\alpha^{-2}(1-2n^2)(C_{25} + 2C_{46}) + n^2\alpha^2 C_{33}$$
$$+ 2ln(1-2n^2)C_{35} + m^2\alpha^{-2}(1-2n^2)^2 C_{44} + l^2\alpha^{-2}(1-2n^2)^2 C_{55}$$

$$C'_{66} = l^2m^2\alpha^{-2}(C_{11} + C_{22} - 2C_{12}) + 2lm^2n\alpha^{-2}(C_{15} - C_{25}) + l^2n^2\alpha^{-2}C_{44}$$
$$+ 2ln\alpha^{-2}(l^2 - m^2)C_{46} + m^2n^2\alpha^{-2}C_{55} + \alpha^{-2}(l^2 - m^2)^2 C_{66}$$

(7)

où l, m, n sont les cosinus directeurs de la direction x' et $\alpha^2 = l^2 + m^2$.
Le principe du calcul est le suivant :

a) A l'ordre 0, calcul de 13 valeurs de $C'_{11}, C'_{55}, C'_{66}$ d'après

$$C'_{11} = \rho v_1^2 \qquad C'_{66} = \rho v_2^2 \qquad C'_{55} = \rho v_3^2$$

b) Calcul des C_{ij} à partir de ces 13 valeurs de C'_{ij} par inversion du système (7).

c) Calcul des valeurs $C'_{16}, C'_{15}, C'_{56}$ à l'aide de (7), puis calcul des $C'_{11}, C'_{55}, C'_{66}$ à l'ordre 1, à l'aide de (6).

d) Reprise du calcul en b.

.../...

NEIGHBOURS et SCHACHER, dans cette méthode, font un choix trop particulier du repère (x', y', z'). En effet, ils supposent que le déplacement d'un mode transverse se situe dans le plan (X, Y) au premier ordre. Or, ceci n'est vrai que si x' est situé dans un plan de symétrie. Comme l'ont remarqué CHOU et Coll. (1971), cette difficulté pourrait être résolue en introduisant un repère (x', y', z') dont les axes coïncident avec les directions de déplacement. Un tel calcul pourrait se faire par approximations successives (et n'a pas encore été entrepris).

Nous avons écrit un programme FORTRAN IV qui emploie cette méthode. Nous l'avons appliqué à des données publiées concernant le naphtalène (ALEKSANDROV, 1963), le diphényl (KRUPNYI, 1970), le dibenzyl, le tolane, le stilbène (TESLENKO, 1966) et l'anthracène (HUNTINGTON, 1969). En fait, les valeurs des constantes élastiques dépendent du choix initial des treize vitesses et la convergence n'est pas assurée dans tous les cas.

Toutefois, l'intérêt de cette méthode est qu'elle procure des valeurs initiales intéressantes en général pour la méthode suivante.

I.1.3 - Méthodes par itérations.

Différentes versions de cette méthode ont été élaborées, entre autres, par KRUPNYI (1972), HAUSSUHL (1969) et GLUYAS (1973).

Le principe de cette méthode consiste à minimiser la quantité :

$$\sigma = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{v_{i\,calc}}{v_{i\,exp}} - 1 \right)^2$$

en faisant varier les constantes élastiques C_{ijkl} . Les vitesses $v_{i\,calc}$ sont calculées en résolvant l'équation (5) qui est du troisième degré en v . Nous avons écrit un programme (en FORTRAN IV) qui permet le calcul des constantes élastiques d'un cristal de symétrie plus élevée que triclinique, à partir d'un ensemble de N mesures de vitesses. Le procédé de minimisation utilise le programme 66 du QCPE. L'organigramme est reporté en annexe. Afin d'obtenir des solutions satisfaisantes, il est nécessaire de prendre des valeurs initiales physiquement significatives. HAUSSUHL (1969) suggère l'adoption des valeurs suivantes :

$$C^o_{11} = \rho\ v^2_L[100] \qquad C^o_{44} = \rho\ v^2_T[010]$$

$$C^o_{22} = \rho\ v^2_L[010] \qquad C^o_{55} = \rho\ v^2_T[001]$$

$$C^o_{33} = \rho\ v^2_L[001] \qquad C^o_{66} = \rho\ v^2_T[100]$$

v_L et v_T désignant des vitesses d'onde quasi longitudinale et quasi transversale, $[u, v, w]$ la direction de propagation dans un repère cartésien. Il est également possible de prendre pour valeurs initiales les C_{ij} résultant d'un calcul par la méthode de NEIGHBOURS. Les programmes élaborés à partir des deux dernières méthodes ont été appliquées au calcul de constantes élastiques de cristaux monocliniques dont on connaissait les vitesses du son dans différentes directions. Les résultats comparés à ceux publiés figurent dans le tableau 2. On peut noter une amélioration sensible des résultats concernant l'anthracène à l'aide de la méthode par itérations.

.../...

Tableau 2. Constantes élastiques de cristaux monocliniques (10^{10} dyne/cm^2)

Comparaison de différentes méthodes de calcul. (repère $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{a} \times \vec{b}$)

	STILBENE		TOLANE		NAPHTALENE		DIBENZYL		DIPHENYL		ANTHRACENE	
	[1]	[3]	[1]	[3]	[1]	[3]	[1]	[3]	[1]	[3]	[2]	[3]
C_{11}	9,23	9,13	7,53	7,49	7,44	7,52	9,46	9,35	6,02	6,02	7,2	7,59
C_{22}	9,69	9,78	10,79	10,0	9,84	9,87	6,67	6,64	7,03	7,08	11,6	11,1
C_{33}	8,08	7,97	6,50	6,42	11,82	11,9	7,04	6,97	15,10	15,2	17,2	17,2
C_{44}	3,28	3,39	2,89	2,94	3,26	3,28	3,11	3,11	1,89	1,97	2,7	2,69
C_{55}	6,20	6,17	5,26	5,34	2,43	2,41	2,53	2,57	2,17	2,12	3,6	3,33
C_{66}	2,44	2,44	1,83	1,81	4,10	4,12	2,62	2,68	3,98	3,87	4,2	4,26
C_{12}	4,85	4,5	3,83	4,2	4,94	4,9	4,06	4,3	4,13	4,1	4,0	4,8
C_{13}	5,73	5,6	4,33	4,2	1,28	1,45	4,02	3,8	3,28	3,0	3,3	4,8
C_{15}	-0,35	-0,48	0,28	0,5	-1,55	-1,5	-2,31	-2,4	0,27	0,11	3,3	3,1
C_{23}	5,57	5,4	4,07	4,4	2,36	2,4	3,19	3,9	5,70	5,6	0,8	5,6
C_{25}	0,13	1,4	1,93	0,8	-2,30	-2,3	-2,88	-1,6	0,21	0,13	0	2,8
C_{35}	-0,24	0,3	-0,66	-0,8	3,48	3,45	-0,62	-0,3	1,84	2,0	-1,6	-0,8
C_{46}	0,50	0,5	0,09	0,01	-0,60	-0,6	0,74	0,7	-0,71	-0,75	-1,3	1,2
σ ou σ^* ($\times 10^3$)	3,3	2,9	8,7	6,7	1,5	1,6	2,7	2,5	2,9	3,4	340	5,4

[1] A.I. KRUPNYI et Coll. (1972). Minimisation de $\sigma^* = \sum_{i=1}^{18} p_i \left(\frac{v_{i\,calc}}{v_{i\,exp}} - 1 \right)^2$ où les p_i tiennent compte de l'erreur expérimentale.

[2] H.B. HUNTINGTON et Coll. (1969). Résolution de l'équation séculaire (5) qui se simplifie pour les directions de propagation adoptées.

[3] Notre calcul. Minimisation de $\sigma = \sum_{i=1}^{18} \left(\frac{v_{i\,calc}}{v_{i\,exp}} - 1 \right)^2$

.../...

Les valeurs de σ sont, en général, compatibles avec l'expérience. Dans la plupart des cas, l'écart entre vitesse calculée et vitesse expérimentale est inférieur à 1,5 %, ce qui est l'ordre de grandeur de l'erreur expérimentale.

Certains auteurs (KRUPNYI et Coll., 1972) ont introduit une pondération qui tient compte de l'erreur expérimentale dans σ. En fait, compte tenu de l'incertitude sur les valeurs non diagonales des constantes élastiques, la minimisation d'une somme non pondérée apparaît suffisante d'après le tableau 2.

I.2 - DETERMINATION EXPERIMENTALE DES VITESSES.

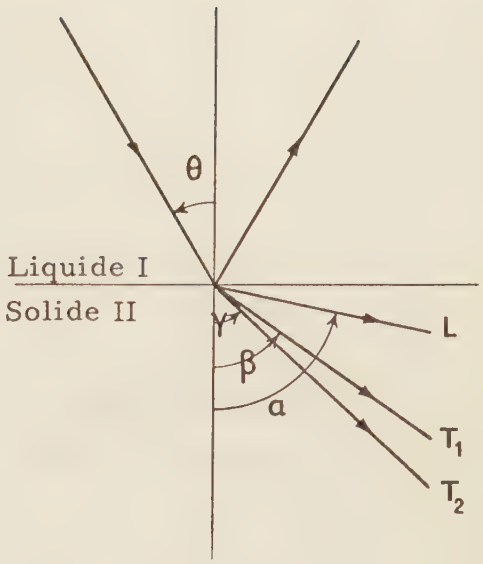
La méthode la plus employée consiste à mesurer la vitesse d'impulsions élastiques à l'aide de deux transducteurs piézo-électriques collés sur des faces parallèles (méthode par transmission) ou à l'aide d'un seul transducteur en utilisant la réflexion de l'onde sur la face opposée (HUNTINGTON, 1957). Cette méthode entraînait, dans le cas de l'octogène β des difficultés de taille et de polissage en raison de ses propriétés mécaniques et de son caractère explosif.

Récemment, une autre méthode s'est développée (MAYER, 1960 ; FOUNTAIN, 1967 ; ROLLINS, 1968 ; CHOU, 1971) qui consiste à enregistrer le coefficient de réflexion d'une onde à l'interface liquide solide, en fonction de l'angle d'incidence et de la direction.

Nous en rappelons les principes dans le paragraphe 1 et le dispositif expérimental fait l'objet du paragraphe 2.

I. 2. 1 - Rappels théoriques.

Considérons (figure 2) une onde plane se propageant dans un liquide (milieu I) vers un solide (milieu II). A l'interface, elle engendre une onde réfléchie et plusieurs ondes réfractées (éventuellement superficielles). Expérimentalement, on enregistre le coefficient de réflexion mesurant l'énergie réfléchie en fonction de l'angle d'incidence θ.



L = quasi longitudinale
T = quasi transversales

Figure 2

L'exposé qui suit est l'adaptation au cas solide-liquide du développement fait par HENNEKE (1972) dans le cas de deux solides anisotropes.

Soit ($\vec{X}_1, \vec{X}_2, \vec{X}_3$), un repère cartésien lié à l'interface (figure 3) défini par :

$\vec{X}_3$ normale extérieure au solide,

$\vec{X}_2$ parallèle à l'interface.

Le plan (X_2, X_3) contient le plan incident. Les conditions aux limites à l'interface ($\vec{r} \cdot \vec{X}_3 = 0$) s'écrivent :

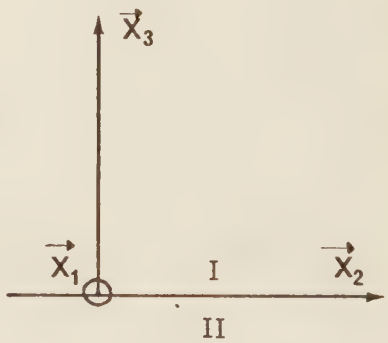


Figure 3

$$\left.\begin{aligned} \sigma_{33}^{II} &= \sigma_{33}^{II} \\ \sigma_{31}^{II} &= \sigma_{32}^{II} = 0 \\ u_3^{II} &= u_3^{I} \end{aligned}\right\} \quad \text{pour} \quad \vec{r} \cdot \vec{X}_3 = 0$$

.../...

σ_{ij}^{I} , σ_{ij}^{II} , u_i^{I} , u_i^{II} sont les contraintes et déplacements totaux provoqués par toutes les ondes dans les régions I et II respectivement. Pour des ondes (i) de la forme :

$$u_k = A \; p_k^{(i)} \; e^{i \left(k_m^{(i)} x_m - \omega^{(i)} t \right)} ,$$

ces conditions montrent que les fréquences des ondes réfléchies réfractées et incidentes ont même valeur et ainsi que :

$$k_m^{inc} \; x_m = k_m^{(1)} \; x_m = \; \ldots \; = k_m^{(n)} \; x_m \qquad (x_3 = 0)$$

soit :

$$(k_m^{inc} - k_m^{(1)}) \; x_m = (k_m^{inc} - k_m^{(2)}) \; x_m = \ldots . = 0 \quad \forall \vec{r} \; (x_3 = 0)$$

Les vecteurs $\vec{k}^{inc} - \vec{k}^{(i)}$ sont donc parallèles à la normale $\vec{X}_3$; on peut donc écrire :

$$(\vec{k}^{(p)} - \vec{k}^{(q)}) \cdot \vec{X}_3 = \vec{0} \qquad \forall_{p,q}$$

ou $$\vec{k}^{(p)} \times \vec{X}_3 = \overrightarrow{cste} = \vec{a} \qquad \forall_p$$

ce qui est une forme de la loi de SNELL-DESCARTES. On en déduit

$$\left. \begin{array}{l} k_1^{(p)} = 0 \\ k_2^{(p)} = cste \end{array} \right\} \qquad \forall_p$$

Dans le solide, pour un k_2^{inc} donné, l'équation séculaire (5) est une équation du 6e degré, en k_3 .

Plusieurs solutions peuvent ne pas correspondre à des ondes réfractées réelles possibles. Aux racines complexes sont associées des ondes de surface dont l'amplitude s'atténue exponentiellement avec la profondeur et dont le flux d'énergie est parallèle à la surface (MUSGRAVE, 1970). En ce qui concerne les racines réelles, il faut que la direction du flux d'énergie de l'onde associée soit orientée vers l'intérieur du cristal. Il se peut qu'une onde se propage vers l'extérieur du cristal, mais que le flux d'énergie soit dirigé vers l'intérieur (HENNEKE, 1972).

Interprétation graphique (figure 4) :

La direction du flux d'énergie étant normale à la surface des vecteurs d'ondes, considérons une coupe de cette surface pour une direction fixée (figure 4).

Pour un vecteur d'onde incident $\vec{k}^{inc}$ donné, seules les ondes de vecteurs d'onde $\vec{k}^{(1)}$, $\vec{k}^{(2)}$ sont engendrées dans le solide puisque les normales en A et B sont dirigées vers l'intérieur du solide. On peut remarquer que $\vec{k}^{(2)}$ est dirigé vers l'extérieur du solide.

On aperçoit les points critiques M , N , P pour lesquels le flux d'énergie devient parallèle à l'interface et l'onde devient superficielle lorsque θ augmente.

Cette transition se traduit par l'apparition de pics caractéristiques dans l'enregistrement du coefficient de réflexion $R(\theta)$.

.../...

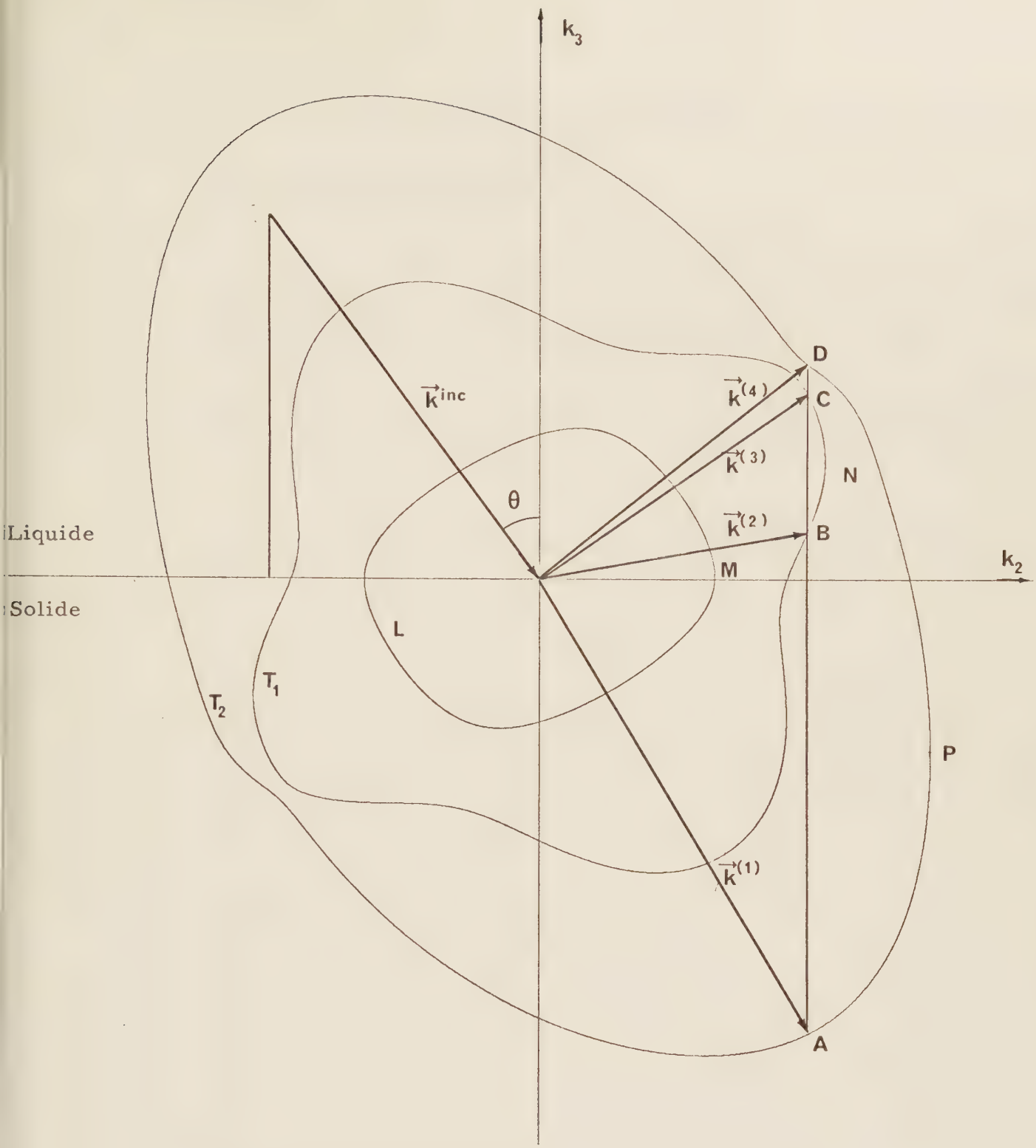


Figure 4 : Coupe de la surface des vecteurs d'onde.

k_3 est perpendiculaire à la face $(\bar{1}\bar{1}1)$ de l'octogène β

k_2 est perpendiculaire à la direction $[011]$

Les courbes L , T_1 , T_2 correspondent respectivement à l'onde quasi longitudinale et aux deux ondes quasi transversales.

.../...

L'interprétation du coefficient de réflexion

- Cas d'un milieu isotrope.

Ce cas a été étudié par ERGIN (1952), MAYER (1963). Les conditions de conservation de l'énergie à l'interface liquide I/solide II conduisent à l'expression suivante du coefficient de réflexion :

$$R(\theta) = \frac{\text{Energie de l'onde réfléchie}}{\text{Energie de l'onde incidente}} = \left[\frac{\cos\alpha - A\cos\theta\,(1-B)}{\cos\alpha + A\cos\theta\,(1-B)} \right]^2$$

avec $A = \dfrac{V_{L_{II}}\rho_{II}}{V_{L_I}\rho_I}$ $\qquad B = 2\sin\beta\,\sin 2\beta \left[\cos\beta - \dfrac{V_{T_{II}}}{V_{L_{II}}}\cos\alpha \right]$

$$\frac{V_{L_I}}{\sin\theta} = \frac{V_{L_{II}}}{\sin\alpha} = \frac{V_{T_{II}}}{\sin\beta}$$

La variation de ce coefficient en fonction de l'angle d'incidence est représentée sur la figure 5. Les pics M et N correspondent aux angles critiques θ_L et θ_T associés à la disparition des ondes de volume longitudinales et transversales.

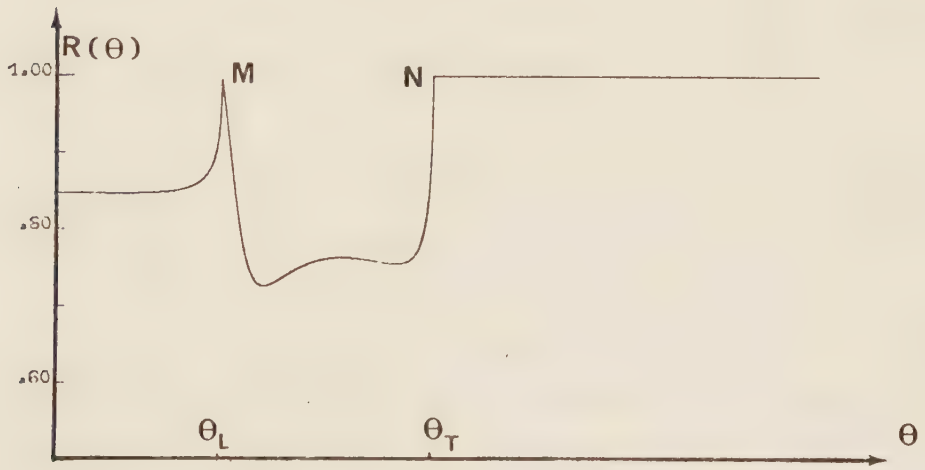


Fig. 5 - Coefficient de réflexion en fonction de l'angle d'incidence (théorique).

Cependant, le graphe expérimental (figure 6) présente un minimum pour un angle θ_R supérieur à θ_T. Cette anomalie a fait l'objet de plusieurs études expérimentales (par exemple NEUBAUER, 1973 ; PLONA, 1973 ; MAZE, 1974) et a été expliquée par BERTONI et TAMIR (1974).

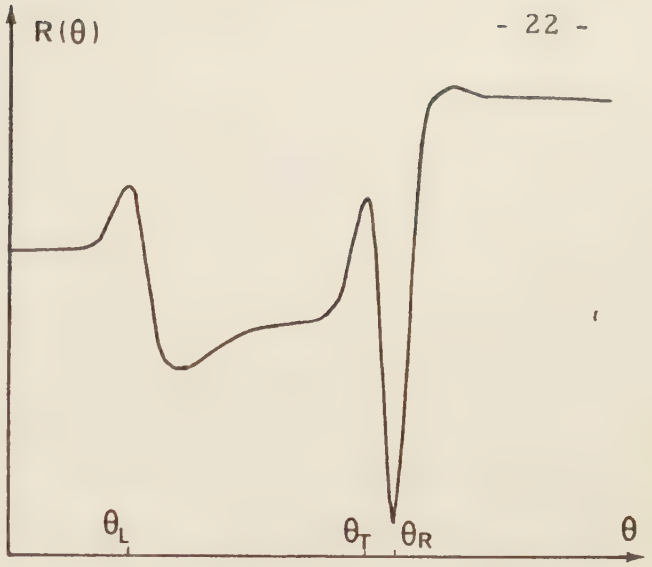


Fig. 6 - Coefficient de réflexion à l'interface eau-laiton.

Ceux-ci ont établi que ce phénomène est provoqué par l'excitation d'une onde de RAYLEIGH qui réemet continuellement de l'énergie dans la phase liquide. ("Leaky Rayleigh wave").

- Cas d'un milieu anisotrope.

Dans un milieu anisotrope, il y a théoriquement trois vitesses de phase pour une direction d'onde donnée. On peut donc s'attendre à ce qu'il apparaisse trois angles critiques $\theta_L > \theta_{T_1} \geq \theta_{T_2}$ sur le graphe $R(\theta)$. En fait, le voisinage de l'angle θ_{T_2} est perturbé à cause de l'excitation d'ondes de RAYLEIGH. Ce qui confirme les observations de LIM et FARNELL (1968) qui constatèrent, dans de nombreux cas, que la vitesse de l'onde de RAYLEIGH est proche de la plus basse vitesse de l'onde de volume dans la même direction.

Aussi, dans l'interprétation expérimentale, nous n'avons relevé que les angles θ_L et θ_{T_1}.

De plus, le graphe $R(\theta)$ peut être altéré dans la région de θ_{T_2} à cause de la complexité de la surface des vecteurs d'onde.

Le problème reste, qu'en général, on ne connaît pas les directions de propagation correspondant à ces angles critiques (directions OM, ON, OP dans la figure 4).

Si la face étudiée est un plan de symétrie, le graphe $k_3\ (k_2)$ est symétrique par rapport à l'axe k_2 et sauf cas très particulier, les points M, N, P sont situés sur cet axe. La direction de propagation est donc connue, ainsi que les vitesses. C'est le cas de la face (010), dans un cristal monoclinique.

.../...

En revanche, si la face n'est pas un plan de symétrie, les vitesses correspondant aux points M , N , P peuvent être calculées à partir du graphe R (θ) mais pas les directions. Cependant, dans la majorité des cas, les angles $(\vec{k_2}, \overrightarrow{OM})$, $(\vec{k_2}, \overrightarrow{ON})$, $(\vec{k_2}, \overrightarrow{OP})$ sont faibles et en première approximation, on peut supposer que ces directions sont contenues dans la face. Cette hypothèse permet de calculer les constantes élastiques. Il reste ensuite à la vérifier par le calcul des vitesses aux points M , N , P et par la comparaison avec les vitesses expérimentales (CHOU et Coll. (1971) ont fait implicitement cette hypothèse et ne l'ont pas vérifiée).

I. 2. 2 - Le dispositif expérimental.

Le goniomètre comprend un réflecteur à angle droit en béryllium qui renvoie le faisceau au transducteur émetteur récepteur. Le béryllium a été préféré à l'acier habituellement utilisé, car la plage qu'il transmet est plus grande. En revanche, il faut le dégazer et le repolir assez fréquemment.

Nous avons employé un transducteur à céramique de 7 mm de diamètre (faisceau cylindrique dans le champ proche), à une fréquence de 10 MHz.

L'ensemble transducteur cristal, goniomètre est immergé dans de l'eau bidistillée à $T = 20°C \pm 0,2°C$.

Les monocristaux d'octogène β ont été préparés par refroidissement lent (de 70°C à 25°C en 20 jours environ), en présence de germes cristallins, d'une solution saturée d'octogène dans un mélange acétonitrile - diméthylsulfoxide (90 - 10 en poids), à raison de 10 g d'octogène dans 100 g de solvant. L'octogène est, au préalable, purifié par recristallisation dans le diméthylformamide. (DUMIEL et Coll., 1973).

.../...

Les monocristaux d'octogène β ont des dimensions de l'ordre de 2 x 1,5 x 1 cm^3 et ont été indexés à l'aide d'un goniomètre optique. Les faces étudiées sont les faces de croissance (010), (011) et $(\bar{1}11)$.

La figure 7 montre un exemple d'enregistrement du coefficient de réflexion. On peut remarquer le pic θ_R du béryllium à 11°30'.

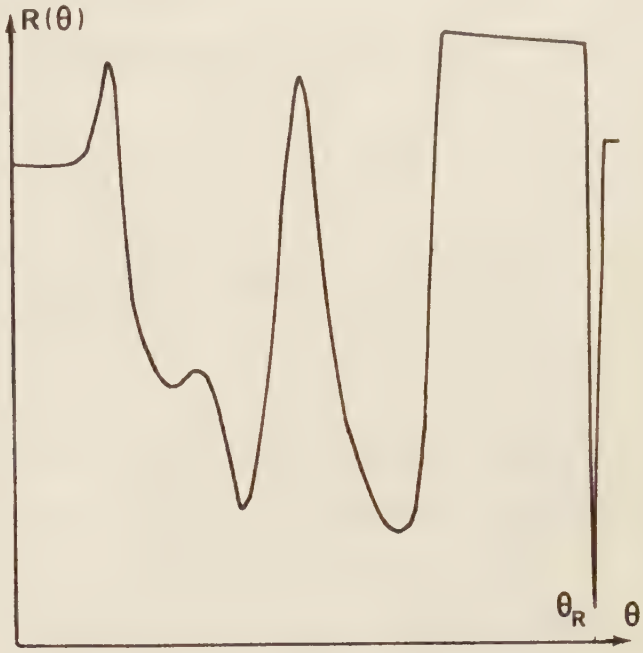


Fig. 7 - Coefficient de réflexion à l'interface eau-octogène β (face 010) dir. 18° réf. (100).

I. 3 - LES RESULTATS.

Seuls, les angles correspondant aux pics les mieux définis ont été pris en compte. Les vitesses ont été calculées d'après la relation de SNELL-DESCARTES (v eau = 1483 m/s), et sont reportées dans le tableau 3.

La précision sur la lecture de l'angle est de l'ordre de 10', ce qui entraîne une incertitude sur les vitesses variant de 0,3 % (v = 1700 m/s) à 0,8 % (v = 4300 m/s).

D'autre part, la précision avec laquelle les directions cristallographiques sont repérées est de l'ordre de 0,5 degré et l'incertitude sur les vitesses qui en résulte, calculée d'après la variation des vitesses en fonction de la direction pour une face donnée, peut atteindre 0,5 %.

L'incertitude provenant de la régulation en température est négligeable. En effet, à une variation de température $\Delta T = 0,2$ °C, il correspond une imprécision sur les vitesses de :

$$\frac{\Delta v}{v} = \frac{\Delta v_{eau}}{v_{eau}} = \frac{2,4}{1480} \quad \frac{0,2}{1} \simeq 0,03\ \%$$

.../...

Les constantes élastiques (tableau 4) ont été calculées d'après la méthode par itérations. Le paramètre d'erreur a pour valeur :

$$\sigma = \sum_{i=1}^{30} \left(\frac{v_{i\,calc}}{v_{i\,exp}} - 1 \right)^2 = 7{,}8 \cdot 10^{-3} ,$$

les vitesses étant celles calculées aux points critiques M, N et P (cf. figure 4).

Les incertitudes Δv_k sur les vitesses reportées dans le tableau 3 entraînent des incertitudes ΔC_{mn} sur les constantes élastiques. En supposant possible la linéarisation des C_{mn} en fonction des v_k et en supposant les mesures de vitesses indépendantes, nous avons estimé l'ordre de grandeur des incertitudes ΔC_{mn} par la relation suivante (MANDEL, 1964, p. 74) :

$$\Delta C_{mn} = \left[\sum_{k=1}^{N} \left(\frac{\partial C_{mn}}{\partial v_k} \Delta v_k \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}} \qquad (m,n = 1 \text{ à } 6)$$

Les dérivées ont été calculées d'après :

$$\frac{\partial C_{mn}}{\partial v_k} = \frac{1}{\Delta v_k} \left[C_{mn}(v_1, \ldots, v_k + \Delta v_k, \ldots, v_N) - C_{mn}(v_1, \ldots, v_k, \ldots, v_N) \right] ,$$

la détermination des $C_{mn}(v_1, \ldots, v_k + \Delta v_k, \ldots, v_N)$ nécessitant la minimisation du paramètre σ avec, pour données, les vitesses $(v_1, \ldots, v_k + \Delta v_k, \ldots, v_N)$.

Les résultats reportés dans le tableau 4, montrent que l'incertitude est de l'ordre de 1 % pour les valeurs diagonales C_{mm} sauf pour C_{22} ($\frac{\Delta C_{22}}{C_{22}} = 4$ %), ceci provient du choix des directions de propagation employées. Comme dans les travaux de ALEKSANDROV (1963) ou de CHOU (1971), les incertitudes sur C_{15}, C_{25} et C_{35} sont élevées

.../..

(jusqu'à 30 %). De ce fait, les valeurs des coefficients d'élasticité S_{mn} ($S = C^{-1}$) ne sont données qu'à titre indicatif.

La compressibilité en volume a pour valeur :

$$\beta = \sum_{m=1}^{3}\sum_{n=1}^{3} S_{mn} = (6,95 \pm 0,06)\ 10^{-12}\ cm^2/dyne.$$

Température de DEBYE : la connaissance des constantes élastiques permet de calculer la température de DEBYE à l'aide de l'expression suivante (BORN, 1954) :

$$\Theta_D = \frac{h}{k}\left(\frac{3n}{4\pi V}\right)^{\frac{1}{3}} < v >$$

$$<v>^{-1} = \left\{ \frac{1}{12\pi} \int_E \left(\frac{1}{v_L} + \frac{1}{v_{T_1}} + \frac{1}{v_{T_2}} \right) d\omega \right\}^{-\frac{1}{3}}$$

v_L , v_{T_1} , v_{T_2} sont les racines de l'équation (5)

n = nombre de molécules dans la maille,

V = volume de la maille.

Le remplacement de l'intégration par une sommation sur 10^4 directions conduit à la valeur $\Theta_D = (91 \pm 2,5)°K$.

.../...

TABLEAU 3 - Vitesses expérimentales -

Face et direction de référence	Directions de propagation				Vitesses	
	Angle (degrés)	cosinus directeurs dans le repère $(\vec{b} \times \vec{c}, \vec{b}, \vec{c})$			$v_L \pm \Delta v_L$ (m/s)	$v_T \pm \Delta v_T$ (m/s)
$(0\ \bar{1}\ 1)$ [100]	18	-0,6907	0,2590	0,6751	3560 ± 30	2380 ± 10
	36	-0,4877	0,4927	0,7206	4110 ± 40	2000 ± 15
	60	-0,1470	0,7260	0,6718	4300 ± 40	
	102	0,4723	0,8200	0,3234	3420 ± 35	2330 ± 20
	114	0,6167	0,7658	0,1823	3190 ± 25	2420 ± 10
	150	0,8690	0,4191	-0,2628	3450 ± 25	
	174	0,8537	0,0876	-0,5134	3360 ± 25	
$(\bar{1}\ \bar{1}\ 1)$ [011]	54	-0,6537	-0,1669	-0,7381		2210 ± 10
	60	-0,6997	-0,0772	-0,7102	3080 ± 20	
	90	-0,8080	0,3645	-0,4629	3210 ± 20	
	102	-0,7903	0,5199	-0,3242	3260 ± 20	
	120	-0,6997	0,7085	-0,0916	3210 ± 20	
	138	-0,5406	0,8278	0,1499		2130 ± 10
(0 1 0) [100]	12	-0,6909	0	0,7230	3350 ± 20	2080 ± 10
	48	-0,1340		0,9910	3550 ± 20	1840 ± 10
	66	0,1788		0,9839	3440 ± 25	1820 ± 10
	96	0,6468		0,7627	3070 ± 20	2050 ± 10
	126	0,9415		0,3371	3380 ± 25	
	156	0,9839		-0,1788	3530 ± 20	1680 ± 10
	174	0,8805		-0,4741	3410 ± 25	1940 ± 15

.../...

TABLEAU 4 : Constantes élastiques (repère $\vec{b} \times \vec{c}, \vec{b}, \vec{c}$)

$S = C^{-1}$

i j	C i j x 10^{-11} (dyne/cm^2)	$\left(\frac{\Delta C_{ij}}{C_{ij}}\right)$	S i j x 10^{12} cm^2/ dyne
1 1	2, 33	(0, 7 %)	5, 4
2 2	2, 21	(4, 5 %)	13, 6
3 3	2, 32	(0, 8 %)	11, 2
4 4	1, 49	(1 %)	7, 3
5 5	0, 62	(0, 6 %)	16, 4
6 6	0, 44	(1, 5 %)	24, 9
1 2	0, 98	(4, 5 %)	- 3, 3
1 3	0, 59	(2, 5 %)	1, 1
1 5	- 0, 09	(9 %)	0, 2
2 3	1, 77	(5 %)	- 9, 5
2 5	- 0, 14	(32 %)	1, 5
3 5	- 0, 07	(13 %)	- 0, 7
4 6	- 0, 23	(4 %)	3, 9

.../...

I. 4 - CONCLUSION.

La méthode de mesures de vitesse que nous avons employée est un peu moins précise que la méthode par transmission. De plus, elle ne permet pas d'obtenir deux vitesses quasi transversales, car on ne connaît pas l'aspect théorique du coefficient de réflexion d'une onde à l'interface liquide-solide anisotrope. En revanche, la simplicité de mise en oeuvre permet de l'appliquer aux cristaux de basse symétrie dont les propriétés mécaniques en rendent la taille délicate.

****

DEUXIEME PARTIE

CALCUL DE PROPRIETES ELASTIQUES DE L'OCTOGENE β

PAR LA METHODE DE SOMMATION DE POTENTIELS

INTERATOMIQUES

Avant d'appliquer la méthode de sommation de potentiels interatomiques pour estimer l'énergie d'interaction d'un polymère avec un cristal moléculaire, il fallait s'assurer qu'elle pouvait décrire la structure de l'octogène β . En effet, cette méthode a peu été employée pour des cristaux dont la molécule comporte des groupements polaires.

II. 1 - LES HYPOTHESES.

II. 1. 1 - Molécules rigides.

Dans le calcul des propriétés statiques d'un cristal moléculaire, il est habituel de supposer que les molécules sont rigides. Cette approximation serait à réviser pour le calcul des propriétés dynamiques de l'octogène β dans lequel il existe un mode de vibration moléculaire proche des modes externes de translations (IQBAL, 1974 ; CAVAGNAT, 1972) et il serait nécessaire d'introduire des degrés de liberté supplémentaires (PAWLEY, CYVIN, 1970 ; HULER et WARSHEL, 1974).

Dans les applications, nous avons adopté la géométrie de la molécule déterminée par diffraction de neutrons par CHOI et BOUTIN (1970).

II. 1. 2 - L'approximation quasi-harmonique.

L'effet de la température doit être pris en compte dans le calcul des constantes élastiques. WILLIAMS (1972), NELSON (1973) l'ont introduit en faisant varier les coefficients du potentiel de répulsion. Cette méthode étant difficilement généralisable, nous avons préféré nous placer dans l'approximation quasi harmonique à l'instar de KITAIGORODSKII et MIRSKAYA (1964).

.../...

Rappelons que dans l'approximation quasi harmonique, le cristal est considéré comme une population d'oscillateurs harmoniques dont les fréquences de vibrations sont fonctions de la géométrie de la maille. L'énergie libre d'un tel système peut se mettre sous la forme (LEIBFRIED, 1961) :

$$F_{qh} = \Phi_o + F_{vib}$$

Φ_o est le potentiel intermoléculaire

$$F_{vib} = \frac{1}{\beta} \sum_{\vec{k},\lambda} \text{Log}\left[2 \text{ sh}\left(\beta \frac{\hbar}{2} \omega(\vec{k}, \lambda)\right)\right] \qquad \beta = \frac{1}{kT}$$

où $\vec{K}$ est le vecteur d'onde et λ caractérise la polarisation.

Dans l'approximation harmonique, au contraire, ces fréquences sont indépendantes de la géométrie de la maille, ce qui entraîne en particulier une dilatation thermique nulle et des constantes élastiques indépendantes de la température.

L'énergie interne correspondante s'écrit :

$$U_{qh} = \Phi_o + U_{vib}$$

$$U_{vib} = \sum_{k,\lambda} \varepsilon(\omega, T) \qquad \text{où } \varepsilon(\omega, T) \text{ est l'énergie}$$

interne d'un oscillateur de fréquence ω à la température T.

$$\varepsilon(\omega, T) = \hbar\omega\left(\bar{n} + \frac{1}{2}\right) = \frac{1}{2}\hbar\omega + \frac{\hbar\omega}{e^{\beta\hbar\omega} - 1}$$

où $\bar{n}$ est le nombre quantique d'occupation d'un oscillateur de fréquence ω.

Dans les applications, le terme de vibration sera négligé ou éliminé par l'introduction du tenseur de dilatation thermique expérimental et la seule fonction que nous aurons à calculer est le potentiel intermoléculaire.

.../...

II. 1. 3 - Le potentiel intermoléculaire.

Si les phénomènes de non additivité sont négligés, ce qui peut se justifier d'après la dimension des molécules et la forme des potentiels intermoléculaires, le potentiel intermoléculaire du cristal peut s'écrire comme la somme des interactions moléculaires :

$$\Phi = \frac{1}{2} \sum_{A} \sum_{B \neq A} \phi (A , B)$$

où A et B sont deux molécules et le facteur $\frac{1}{2}$ provient du fait que les interactions sont comptées deux fois.

Comme toutes les molécules sont équivalentes, Φ peut se mettre sous la forme :

$$\Phi = \frac{N}{2} \sum_{B \neq A} \phi (A , B)$$, N étant le nombre de molécules dans le cristal.

L'énergie entre deux molécules ϕ (A, B), peut se présenter comme la somme de contributions électrostatique ϕ_{el}, de polarisation ϕ_{pol}, de dispersion ϕ_{disp} et de répulsion ϕ_{rep}. Les trois premiers termes proviennent d'un développement en perturbation limité au second ordre de l'hamiltonien d'interaction sans échange (HURON et CLAVERIE, 1969 ; MARGENAU, 1969 ; HIRSCFELDER, 1954) :

$$E = \langle 0_1 0_2 | H | 0_1 0_2 \rangle \qquad \phi_{el}$$

$$- \sum_{a_1 \neq 0} \frac{\left| \langle 0_1 0_2 | H | a_1 0_2 \rangle \right|^2}{E_{a_1} - E_{0_1}} - \sum_{b_2 \neq 0} \frac{\left| \langle 0_1 0_2 | H | 0_1 b_2 \rangle \right|^2}{E_{b_2} - E_{0_2}} \qquad \phi_{pol}$$

(polarisation de 1 par 2) (polarisation de 2 par 1)

.../...

$$- \sum_{a_1 \neq 0_1} \sum_{b_2 \neq 0_2} \frac{|\langle 0_1 0_2 | H | a_1 b_2 \rangle|^2}{E_{a_1} + E_{b_2} - E_{0_1} - E_{0_2}} \qquad \phi_{disp}$$

$|0_i\rangle$, $|a_i\rangle$, $|b_i\rangle$ sont des fonctions propres de la molécule i auxquelles correspondent les énergies E_{0_i} , E_{a_i} , E_{b_i} . ($|0\rangle$ est l'état fondamental). Le calcul de ces expressions serait très long. Dans la pratique, la distribution continue de charges dans une molécule est assimilée à un ensemble de charges ponctuelles ou à une distribution multipolaire.

L'approximation dipolaire, la plus simple, consiste à caractériser une molécule par un dipôle, ou par son premier moment multipolaire non nul si le moment dipolaire est nul, et par un dipôle induit. Cette approximation qui est utile (et simple) permet de calculer les interactions à grande distance, mais elle est insuffisante dans notre cas où des interactions à courtes et moyennes distances sont mises en jeu.

L'approximation que nous avons utilisée et dont on peut trouver les développements théoriques dans les travaux de CLAVERIE (1973) consiste à représenter la distribution de charges dans l'état fondamental par un ensemble de charges atomiques et la distribution des charges de transition par des dipôles de liaison, ce qui fait apparaître les polarisabilités de liaison dans ϕpol et ϕdisp. Cependant, afin de pouvoir utiliser les expressions empiriques du potentiel de répulsion, on préfère habituellement l'expression de ϕdisp en fonction des polarisabilités atomiques.

L'énergie d'interaction est calculée à l'aide des expressions suivantes :

.../...

- Energie électrostatique :

$$\phi_{el}(A, B) = \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}$$

q_i et q_j sont les charges nettes des atomes i et j distants de r_{ij} .

Les charges ont été calculées par une méthode semi-empirique INDO (Intermediate Neglect of Differential Overlap) de calcul d'orbitales moléculaires dont les approximations et la paramétrisation ont été définies par POPLE et Coll. (1967). Cette méthode a permis à FILHOL (1971) de calculer les dipôles des molécules nitramine et diméthylnitramine avec une assez bonne précision (10-15 %). Les calculs ont été effectués sur ordinateur CII 10070 à l'aide du programme n° 142 du QCPE (Quantum Chemical Program Exchange) modifié par VEYRET et RICHOUX (1972) pour prendre en compte une base de 120 fonctions d'ondes monoélectroniques. Un bref rappel de la méthode est exposé en annexe.

Les charges sont reportées dans le tableau 5 .
Ces charges sont comparables à celles calculées par STALS (1969) qui avait assimilé la structure électronique des groupements nitramines, équatorial et axial de l'octogène β à celle, respectivement, de la s - N - N' diméthylnitramine et de l'a s- N - N' diméthylnitramine et appliqué une méthode VESCF-MO. L'azote cyclique est toutefois moins négatif dans notre calcul.

.../...

TABLEAU 5 : Coordonnées fractionnaires (CHOI et BOUTIN, 1970) et charges atomiques nettes de l'octogène β .

Atomes	x / a	y / b	z / c	q
N_1	-0.5928	-0.0021	-0.2920	0.693
N_2	-0.3482	-0.0249	-0.2058	-0.345
N_3	-0.0188	0.1228	-0.0377	-0.363
N_4	-0.1092	0.2023	0.0316	0.698
O_1	-0.6885	0.0735	-0.4182	-0.397
O_2	-0.6991	-0.0598	-0.2372	-0.404
O_3	0.0422	0.2460	0.1818	-0.404
O_4	-0.3290	0.2206	-0.0609	-0.390
C_1	-0.1967	0.0660	-0.2158	0.308
C_2	0.2448	0.1147	0.0547	0.319
H_1	-0.0879	0.0218	-0.2623	0.071
H_2	-0.3146	0.1326	-0.3223	0.075
H_3	0.3322	0.2031	0.1130	0.069
H_4	0.2793	0.0867	-0.4940	0.070

- Energie de polarisation :

$$\phi_{pol} = -\frac{1}{2}\sum_{u\in A} \vec{E}_u^B \,\bar{\bar{\alpha}}_u\, \vec{E}_u^B \quad - \quad \frac{1}{2}\sum_{v\in B} \vec{E}_v^A \,\bar{\bar{\alpha}}_v\, \vec{E}_v^A$$

(polarisation de A par B) (polarisation de B par A)

$\vec{E}_u^B$ est le champ créé par la molécule B au milieu de la liaison u ;

$\bar{\bar{\alpha}}_u$ est le tenseur polarisabilité de cette liaison

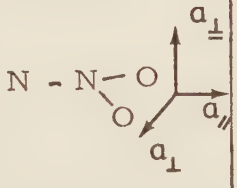
$$\vec{E}_u^B = \sum_{i\in B} \frac{q_i}{r_{iu}^3}\,\vec{r}_{iu}$$

où $\vec{r}_{iu}$ est le rayon vecteur joignant l'atome i de B et le milieu de la liaison u de A.

.../...

Les polarisabilités que nous avons employées figurent dans le tableau 6 . En ce qui concerne le groupement $N\text{-}NO_2$, nous ne disposions pas des polarisabilités de chacune des liaisons, mais seulement de la polarisabilité globale (RICHOUX, 1971). Comme les composantes transversale $a_\perp$ et verticale $a_\perp$ sont voisines (cf. tableau 6), nous les avons remplacées par $\frac{1}{2}(a_\perp + a_\perp)$, c'est-à-dire que nous avons supposé une symétrie cylindrique. De plus, nous avons adopté pour centre de liaison le barycentre des charges du groupement.

TABLEAU 6 : Polarisabilité des liaisons (10^{-24} cm^3)

Liaison	$a_{//}$	$a_\perp$	$a_\perp$	Référence
C - H	0.81	0.51		CLEMENT (1964)
C - N	1.39	0.28		RICHOUX (1971)
	5.50	1.51	1.40	RICHOUX (1971)

- Energie de dispersion - répulsion :

$$\phi_{disp}(A , B) = - \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} \frac{A_{ij}}{r_{ij}^6}$$

A ij est un coefficient semi-empirique.

A ces termes, il faut ajouter un terme de répulsion, à très courte portée, dû à la délocalisation électronique entre les deux molécules (échange). Ce terme est en général représenté par une expression de la forme :

$$\phi_{rep}(A , B) = \sum_{i \in A} \sum_{j \in B} B_{ij} \, r_{ij}^{-D_{ij}} \, e^{-C_{ij} r_{ij}}$$

Les coefficients Bij, Cij, Dij, sont déterminés empiriquement et varient d'un auteur à l'autre. Les différents ensembles de valeurs que nous avons employés sont reportés en annexe.

.../...

Les coefficients Aij sont calculés d'après les expressions de LONDON ou bien de SLATER-KIRKWOOD (PITZER, 1959).

En général, les valeurs données par les deux expressions sont sensiblement les mêmes. En revanche les coefficients dans le terme de répulsion dépendent de l'expérience (viscosité, second coefficient du viriel, énergie de sublimation...) qui a servi à les déterminer.

En fait, l'expression mathématique de ce terme n'est valable que pour un certain intervalle de distance et les expériences utilisées mettent en jeu des interactions dans des intervalles différents. Ainsi, SCHERAGA(1969) a été conduit à employer des coefficients différents selon le caractère intra - ou intermoléculaire de l'interaction dans des calculs de conformation.

Dans les applications, nous avons supposé, de plus, que les coefficients Aij, Bij, Cij et Dij ne dépendent que de la nature des atomes i et j et non de leur environnement électronique. Cette hypothèse de transférabilité des coefficients a pour intérêt de réduire le nombre de paramètres et de ce fait d'accroître la généralité de la méthode.

II. 2 - LA STRUCTURE DU CRISTAL.

II. 2. 1 - Les conditions d'équilibre (WALMSLEY, 1968).

Une molécule peut être caractérisée par six coordonnées Les trois premières définissent la position du centre de gravité, les trois suivantes son orientation. Nous avons choisi les angles d'Euler qui relient les axes d'inertie de la molécule à un repère lié au réseau. Les composantes d'un déplacement de la molécule d'indice k dans la maille l seront notées $u_i(k,l)$ (i = 1 à 6).

Au voisinage de la position d'équilibre, l'énergie libre d'un cristal peut être développée en fonction des composantes des déplacements :

$$F = F_o + \sum_{i,k,l} \frac{\partial F}{\partial u_i\,(k,l)}\, u_i(k,l) + \frac{1}{2} \sum_{i,k,l} \sum_{j,k',l'} \frac{\partial^2 F}{\partial u_i(k,l)\,\partial u_j(k',l')}\, u_i(k,l)\, u_j(k',l') + \ldots$$

F_o est l'énergie libre à l'équilibre.

$\frac{\partial F}{\partial u_i(k,l)}$ est une composante de la force (ou du moment) qui s'exerce sur la molécule (k , l) dans la configuration d'équilibre. Elle est donc nulle :

$$\frac{\partial F}{\partial u_i(k,l)} = 0 \qquad (8)$$

$\left\{ \begin{array}{l} i = 1, 6 \\ k = 1, n \quad (n : \text{nombre de molécules par maille}). \\ l = \text{arbitraire (symétrie de translation)}. \end{array} \right.$

Ces conditions déterminent l'orientation et la position des molécules.

.../...

II. 2. 2 - Structure du réseau.

Les paramètres de la maille et les constantes élastiques s'obtiennent en considérant la densité d'énergie emmagasinée au cours d'une déformation homogène. Lors d'une telle déformation, la structure du réseau est conservée (une maille à l'équilibre reste une maille dans la configuration déformée). A cause du changement de la forme de la maille, les positions relatives des centres de gravité sont modifiées. Dans le cas de déformations suffisamment petites, leur déplacement relatif est donné par :

$$u_i(k,l) - u_i(k',l') = \sum_{j=1}^{3} \varepsilon_{ij} \left[x_j(k,l) - x_j(k',l') \right]$$

$$\varepsilon_{ij} = \frac{\partial u_i}{\partial x_j}$$

$x_j(k,l)$ désigne la coordonnée j du centre de gravité de la molécule.

La déformation étant homogène, les coefficients ε_{ij} sont indépendants de la position des molécules. La partie antisymétrique de ε_{ij} représente une rotation infinitésimale du cristal et laisse donc son énergie invariante. La partie symétrique $u_{ij} = \frac{1}{2} (\varepsilon_{ij} + \varepsilon_{ji})$ détermine le changement de forme de la maille et correspond au tenseur des déformations dans la théorie de l'élasticité (déformation externe).

A l'intérieur de chaque maille définie par ces paramètres, se produisent des changements d'orientation et de position des molécules tels qu'ils minimisent la variation d'énergie associée à la déformation (externe). Les paramètres associés à ces changements sont appelés paramètres internes de la déformation et ne dépendent pas de la maille.

.../...

Le déplacement total d'une molécule a donc pour expression :

$$\begin{cases} u_i^t(k,l) = u_i^{int}(k) + u_i^{ext}(k,l) & i = 1 \text{ à } 3 \\ u_i^t(k,l) = u_i^{int}(k) & i = 4 \text{ à } 6 \end{cases}$$

avec : $u_i^{ext}(k,l) = \sum_{j=1}^{3} u_{ij}\, x_j(k,l)$ $\qquad i = 1 \text{ a } 3$

$u_i^{int}(k,l)$ déterminé par $\left(\frac{\partial F}{\partial u_i^{int}(k)}\right)_{u_j^{ext}(k,l)} = 0 \qquad (9)$

Pour une déformation homogène, l'énergie libre du cristal peut se développer en fonction des paramètres externes et internes de la déformation. Les termes linéaires en $u_i^{int}(k)$ sont nuls si le réseau était initialement en équilibre. On retrouve les conditions (8). De plus, si le cristal est libre de toute contrainte, les termes linéaires en u_{ij} sont également nuls.

$$(10) \qquad \frac{\partial F}{\partial u_{ij}} = 0 \qquad \begin{cases} i,j = 1 \text{ à } 3 \\ i \geq j \end{cases}$$

Les conditions (8) et (9) déterminent les paramètres de la maille, l'orientation et la position des molécules à l'équilibre.

Pratiquement, le calcul de la dérivée du terme de vibration qui entre dans l'énergie libre est trop long. Aussi, en général, le calcul est effectué à 0°K en négligeant l'énergie de point zéro puis en extrapolant ces résultats à 300°K à l'aide du tenseur de dilatation thermique.

Les molécules de l'octogène β sont situées aux centres d'inversion. Or un centre d'inversion reste tel lors d'une déformation homogène (MIRSKAYA, 1972). Les déformations internes de translation sont donc nulles.

.../...

Nous avons donc minimisé l'énergie Φ_o par rapport aux paramètres de la maille a, b, c, β et aux angles d'Euler ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 . L'organigramme du programme (écrit en FORTRAN IV) est reporté en annexe. Le rayon de sommation est de 10 Å, ce qui correspond au calcul de l'interaction de 16 molécules et introduit une erreur dans la valeur (absolue) de Φ_o inférieure à 1 %.

Les résultats obtenus à l'aide de différents potentiels sont reportés dans le tableau 7 . Les valeurs de a, b, c, β ont été extrapolées à 300°K en supposant que les coefficients de dilatation thermique déterminés expérimentalement par LICHTENBERGER (1971) sont indépendants de la température. Les angles ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 ont été calculés à nouveau en minimisant Φ_o par rapport à eux pour les valeurs de a, b, c, β extrapolées, c'est-à-dire en négligeant le terme de vibration.

Exception faite pour le potentiel proposé par CAILLET et CLAVERIE (1974) l'écart entre valeurs calculées et expérimentales est inférieur à 3 % pour a, b, c, de l'ordre de 1° pour β , 2° pour ψ_1 et ψ_2 , 4° pour ψ_3 .

Dans le tableau 8 , sont reportées les valeurs de l'énergie intermoléculaire Φ_o avec ses différentes contributions. Il convient de noter l'importance de l'énergie de polarisation ϕpol qui, en général, n'est pas prise en compte dans ce genre de calculs. D'autre part, l'énergie Φ_o ($\simeq$ - 60 kcal/mole) ne peut être comparée à l'énergie de sublimation (ΔH sub = - 42 kcal/mole, T = 113°C) déterminée expérimentalement par ROSEN et DICKINSON (1969) car la molécule dans le cristal est déformée. Or cette déformation n'est pas accessible (même par le calcul) car on ne connaît pas la conformation de la molécule à l'état libre.

.../...

TABLEAU 7 - Paramètres de la maille et angles d'Euler des molécules -

T = 0°K Potentiel	a Å	b Å	c Å	β (°)	ψ_1 (°)	ψ_2 (°)	ψ_3 (°)
[1]	6,46	10,90	8,88	123,7	13,9	95,3	4,9
[2]	6,43	10,86	8,88	123,7	13,6	95,1	4,7
[3]	6,65	10,60	9,21	122,0	8,4	95,0	-2,5
[4]	6,33	10,72	8,70	123.1	13,1	95,35	4,8
T = 300°K Extrapolation							
[1]	6,52	11,29	8,96	123,7	13,9	95,7	5,0
[2]	6,49	11,25	8,96	123,7	13,75	95,5	4,9
[3]	6,70	10,99	9,29	122,0			
[4]	6,39	11,11	8,76	123,1	13,2	95,7	5,1
Expérience CHOI (1970)	6,54	11,05	8,70	124,3	15,5	93,7	8,8

Potentiels : (cf. Annexe).

[1] V. M. COIRO, P. GIACOMELLO, E. GIGLIO (1971).

[2] F. A. MOMANY, L. M. CARRUTHERS, R. F. Mc GUIRE, H. A. SCHERAGA (1974).

[3] J. CAILLET, P. CLAVERIE (1974)

[4] M. J. HURON (1973).

.../...

TABLEAU 8 - Contributions de répulsion ϕ_{rep} , de dispersion ϕ_{disp} , électrostatique ϕ_{el} , de polarisation ϕ_{pol} à l'énergie intermoléculaire Φ_o (en kcal/mole).

T = 0°K Potentiels	ϕ_{rep}	$-\phi_{disp}$	$-\phi_{el}$	$-\phi_{pol}$	$-\Phi_o$
[1]	35,00	59,25	29,12	16,11	61,52
[2]	35,52	61,05	30,31	16,74	64,21
[3]	38,65	65,98	26,43	13,88	60,71
[4]	33,29	54,83	32,73	9,68	63,95
T = 300°K					
[1]	24,72	50,76	27,02	7,10	60,17
[2]	24,95	52,61	27,37	7,36	62,40
[4]	23,36	47,36	29,62	8,55	62,18

Potentiels : mêmes références que dans le tableau 7 .

.../...

II. 2. 3 - Les constantes élastiques.

Les constantes élastiques adiabatiques, en l'absence de contraintes externes, sont définies par la relation :

$$C_{ijkl} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial u_{ij}\,\partial u_{kl}}\right)_S$$

qui devient dans l'approximation quasi-harmonique (LEIBFRIED, 1961)

$$C_{ijkl} = \frac{1}{V_o}\left[\left(\frac{\partial^2 \Phi_o}{\partial u_{ij}\,\partial u_{kl}}\right) + \frac{1}{2}\left(\frac{\partial^2 \mathrm{Log}\,\bar{\omega}^2}{\partial u_{ij}\partial u_{kl}} + \frac{1}{4}\,\frac{\partial \mathrm{Log}\,\bar{\omega}^2}{\partial u_{ij}}\,\frac{\partial \mathrm{Log}\,\bar{\omega}^2}{\partial u_{kl}}\right) U_{vib}\right] \quad (11)$$

où $\omega(k,\lambda)$ a été remplacé par une moyenne $\bar{\omega}^2$ sur tout le spectre. Les dérivées doivent être calculées à l'équilibre (cet équilibre dépend de T).

Le calcul du second terme est long, bien qu'il ne nécessite pas la connaissance du spectre $\omega(k,\lambda)$ (KITAIGORODSKII, 1973 - p. 197). KITAIGORODSKII et MIRSKAYA (1970) ont estimé dans le cadre d'un modèle de Debye pour le naphtalène que la contribution du terme de vibration à la dérivée seconde de l'énergie du cristal par rapport au volume est négligeable (5 à 10 %).

Le manque de données thermodynamiques pour l'octogène β ne nous a pas permis de faire un tel calcul. Cependant, on peut remarquer que la contribution du terme de vibration dans (11) est positive pour les termes diagonaux. En effet, si on suppose, en première approximation que le tenseur de dilatation thermique est indépendant de T, $\frac{\partial^2 \mathrm{Log}\,\bar{\omega}^2}{\partial u_{ij}^2}$ est alors nul et il ne reste que le terme en $\left(\frac{\partial \mathrm{Log}\,\bar{\omega}^2}{\partial u_{ij}}\right)^2$. Or les valeurs de $\frac{1}{V_o}\frac{\partial^2 \Phi_o}{\partial u_{ij}^2}$ calculées sont déjà supérieures (ou légèrement inférieures) aux valeurs expérimentales des constantes élastiques.

Il sera donc nécessaire d'améliorer le modèle avant d'entreprendre le calcul de ce terme de vibration. De ce fait, nous n'en avons pas tenu compte et nous avons calculé les constantes élastiques d'après l'expression :

$$C_{ijkl} = \frac{1}{V}\,\frac{\partial^2 \Phi_o}{\partial u_{ij}\,\partial u_{kl}}$$

.../...

Les dérivées sont calculées de la façon suivante :

Par exemple : $$\frac{\partial^2 \Phi}{\partial u_{11}^2} = \frac{1}{2h} \left[\Phi(u_{11} = h) + \Phi(u_{11} = -h) - 2\,\Phi(u_{11} = 0) \right]$$

Chaque calcul de Φ nécessite la détermination des angles d'orientation de la molécule d'après :

$$\left(\frac{\partial \Phi}{\partial \psi_i} \right)_{u_{11}} = 0 \qquad i = 1 \text{ à } 3$$

Pratiquement nous avons pris $h = 10^{-3}$ et un rayon de sommation de 10 Å (interaction de 16 molécules) et constaté que la variation de ces paramètres n'affecte pas les valeurs finales. Les résultats pour les différents potentiels sont reportés dans le tableau 9.

Les valeurs dépendent assez peu des potentiels employés et ne fournissent que l'ordre de grandeur des valeurs diagonales des constantes élastiques. L'accord avec l'expérience de C_{11}, C_{22}, C_{33}, C_{44} est du même ordre de grandeur que dans les travaux de MIRSKAYA (1972) qui a appliqué cette méthode au benzène, à l'anthracène et au naphtalène ou ceux de PAWLEY (1967) qui a déduit les constantes élastiques de l'anthracène et du naphtalène du calcul de la dynamique du réseau (également par sommation de potentiels interatomiques).

Stabilité du réseau.

La densité d'énergie emmagasinée lors d'une déformation a pour expression $\frac{1}{2} C_{mn} e_m e_n$. Cette forme doit être définie positive de telle sorte que l'énergie augmente lors d'une déformation quelconque. Nous avons vérifié cette condition en nous assurant que les valeurs propres des matrices C_{mn} reportées dans le tableau 9 sont toutes positives.

.../...

En fait, cette condition n'assure la stabilité du cristal que pour des déformations homogènes. Pour étudier la stabilité par rapport à n'importe quelle déformation, il faudrait résoudre les équations de mouvement et s'assurer que les fréquences trouvées sont réelles. Les conditions de stabilité que nous avons vérifiées correspondent à la réalité des fréquences des ondes longues. Il resterait à les vérifier pour les modes optiques et, pour ce faire, entreprendre un calcul des propriétés dynamiques du réseau d'autant plus intéressant pour la connaissance des potentiels et des approximations introduites que des fréquences expérimentales sont disponibles (IQBAL et Coll., 1974).

.../...

TABLEAU 9 - Constantes élastiques de l'octogène β (10^{11} dyne/cm^2) dans le repère ($\vec{b} \times \vec{c}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$).

Cij	Expérience T = 293°K	Potentiels (T = 300°K) [1]	[2]	[4]	T = 0°K [1]
C_{11}	2, 3	2, 9	2, 9	3, 1	4, 1
C_{22}	2, 2	2, 0	2, 0	2, 1	5, 0
C_{33}	2, 3	3, 0	3, 4	3, 5	5, 2
C_{44}	1, 5	1, 1	1, 0	1, 1	2, 2
C_{55}	0, 6	1, 3	1, 2	1, 4	2, 2
C_{66}	0, 4	1, 2	0, 9	0, 8	2, 2
C_{12}	1, 0	0, 1	0, 2	0, 08	0, 5
C_{13}	0, 6	1, 4	1, 3	1, 4	2, 1
C_{15}	-0, 1	-0, 7	-0, 8	-1, 0	-1, 0
C_{23}	1, 8	0, 7	0, 8	0, 8	1, 8
C_{25}	-0, 1	-0, 2	-0, 3	-0, 3	-0, 4
C_{35}	-0, 07	-0, 2	-0, 3	-0, 4	-0, 5
C_{46}	-0, 2	-0, 2	0, 1	0, 08	0, 15
Compressibilité (10^{-12} cm2/dyne)	6, 9	8, 6	8, 9	9, 75	4, 6
Température Debye (°K)	91	120	116	118	160

Potentiels : cf. Tableau 7 .

.../...

II. 3 - CALCUL DE L'ENERGIE DE SURFACE.

L'énergie de surface intervenant dans les problèmes d'adhésion, nous avons calculé les énergies de surface des faces (011), ($\bar{1}$11) et (010) de l'octogène β , qui sont les faces de croissance habituellement observées (DUMIEL et Coll., 1973) par la méthode de sommation de potentiels interatomiques.

La méthode que nous avons employée est celle utilisée par BORN, LENNARD JONES, SHUTTLEWORTH dans le cas de cristaux ioniques ou de gaz rares (cf. la bibliographie dans BENSON et YUN, 1967) et plus récemment par KIM et MARKOVITZ(1972) pour le polyéthylène cristallisé.

Par définition, l'énergie (interne) de surface E_S d'un solide est la différence entre E° l'énergie totale de ce solide au sein d'une masse infinie de même matériau et E l'énergie de ce solide isolé :

$$E_S = E^\circ - E$$

La relaxation des plans cristallographiques étant très faible dans le cas de cristaux moléculaires, comme l'ont montré ALDER, VAISNYS et JURA (1959), nous l'avons négligée. De plus, nous avons supposé que la conformation des molécules à la surface du solide est la même qu'en son sein. De ce fait, en négligeant l'énergie de point zéro :

$$E_S = \Phi^\circ - \Phi$$

$\Phi = \frac{1}{2} \sum_A \sum_{B \neq A} \phi(A, B)$ est l'énergie potentielle, somme des énergies intermoléculaires ϕ (A, B) donnée dans II. 1. 3.

.../...

Si on appelle $V(A) = \sum_{B \neq A} \phi(A,B)$ l'énergie d'interaction de la molécule A avec le reste du cristal, cette quantité est une constante V_o indépendante de A pour un cristal infini et par suite :

$$E_S = \frac{1}{2} \sum_A (V_o - V(A))$$

L'énergie de surface spécifique de la face (hkl) du cristal est définie par :

$$e_s(h,k,l) = \lim_{\mathcal{A}_{hkl} \to \infty} \left(E_S(h,k,l) / \mathcal{A}_{hkl} \right) ,$$

$\mathcal{A}_{hkl}$ étant l'aire de la face (hkl). Les deux dernières relations permettent le calcul de l'énergie de surface mais il est possible d'établir une forme plus pratique (KIM, 1972).

Prenons un cristal semi-infini limité par un plan (h kl). Les différents plans (hkl) sont repérés par un indice z (figure 8).

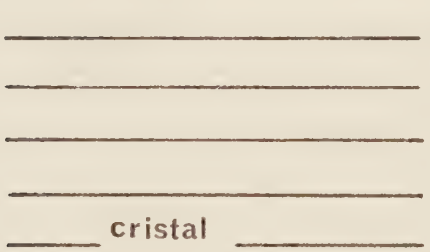


Figure 8 - Indexation des plans (hkl) -

Introduisons $\theta_{hkl}(A, z')$ l'énergie d'interaction entre la molécule A et les molécules contenues dans le plan z'. Si z est le plan contenant la molécule A, $\theta_{hkl}(A, z')$ ne dépend que de la différence $(z - z')$, on peut donc poser :

$$\theta_{hkl}(A, z') = \theta_{hkl}(z - z')$$

De ce fait : $V(A) = \sum_{z'=0}^{\infty} \theta_{hkl}(z - z')$

$$V_o = \sum_{z'=-\infty}^{+\infty} \theta_{hkl}(z - z')$$

.../...

Si A_{hkl} est l'aire du plan (hkl) correspondant à une molécule, il vient :

$$e_s(h,k,l) = \frac{1}{2\,A_{hkl}} \sum_{z=0}^{\infty} \left[\sum_{z'=-\infty}^{\infty} \theta_{hkl}(z - z') - \sum_{z'=0}^{\infty} \theta_{hkl}(z - z') \right]$$

et après réarrangement des sommations :

$$e_s(h,k,l) = \frac{1}{2\,A_{hkl}} \sum_{n=1}^{\infty} n \quad \theta(n)$$

Ce calcul se généralise immédiatement au cas où il y a plusieurs molécules par mailles.

Nous avons appliqué cette relation aux faces (011), ($\bar{1}11$) et (010) de l'octogène β à l'aide du potentiel [1] (COIRO, 1971), cf. Annexe). Les valeurs des énergies de surface et de leurs composantes (répulsion, dispersion, électrostatique et polarisation) sont reportées dans le tableau 10. Le calcul a été limité aux interactions de molécules distantes de moins de 30 Å (ce qui correspond à n = 4 ou 5).

TABLEAU 10 - Energies de surface (erg/cm^2) -

Face	$e_{rep.}$	$-e_{disp.}$	$-e_{el.}$	$-e_{pol.}$	$-e_S$
(011)	92	196	46	27	177
(010)	115	218	81	1	184
($\bar{1}11$)	128	225	95	31	224

.../...

Le détail du calcul montre que la contribution du plan superficiel est prépondérante (90 % de la valeur de e_s).

La présence d'un terme de répulsion très important ne nous permet pas de retrouver l'analogue d'une décomposition de l'énergie libre par FOWKES (1965) en composantes de dispersion et polaire. Cette décomposition suppose en fait que l'énergie de répulsion intervient comme une barrière de potentiel infinie ; elle est certainement plus justifiée dans le cas de liquides car les distances intermoléculaires y sont plus grandes (cf. ISRAELACHVILI, 1973).

II. 4 - CONCLUSION.

Malgré des hypothèses très simplificatrices (rigidité des molécules, coefficients de dilatation thermique indépendants de la température, énergie de vibration négligée), la méthode de sommation de potentiels interatomiques permet le calcul de la structure de l'octogène β (paramètres de la maille et orientation des molécules) ainsi que l'estimation des constantes élastiques diagonales.

Il ressort de ces calculs qu'il est indispensable, pour des cristaux composés de molécules polaires, de prendre en compte les contributions électrostatique et de polarisation celle-ci est habituellement négligée). D'autre part, les résultats dépendent assez peu de la dispersion des coefficients semi-empiriques qui entrent dans les expressions des potentiels de dispersion-répulsion. Une variation en fonction de la charge atomique dans le potentiel de répulsion n'a pas donné d'amélioration.

.../...

Avant d'entreprendre un calcul plus approfondi qui prenne en compte l'énergie de vibration, il serait nécessaire de connaître avec précision la variation du tenseur dilatation thermique en fonction de la température et d'entreprendre le calcul des propriétés dynamiques du réseau (en tenant compte ou non de la déformation éventuelle des molécules).

Il serait également intéressant d'étendre ce calcul à d'autres cristaux moléculaires (autres que les hydrocarbures déjà très étudiés) dont on connaît la variation de la structure en fonction de la température.

Comme les résultats obtenus avec les potentiels [1], [2], [4], sont sensiblement les mêmes, nous avons effectué les applications suivantes avec le potentiel [1]. (cf. Annexe).

.../...

TROISIEME PARTIE

LE CALCUL DE L'ENERGIE D'INTERACTION D'UN MONOMERE AVEC L'OCTOGENE β

Le calcul de l'énergie d'intéraction de deux matériaux dans les phénomènes d'adhésion reste un problème délicat. En effet, on ne peut supposer les matériaux continus comme dans les approches "macroscopiques" de HAMAKER (cf. GREGORY, 1970) ou de LIFSHITZ (cf. LANDAU, 1969) puisque des distances interatomiques sont mises en jeu. De plus, dans ces méthodes, il n'est pas tenu compte des forces de répulsion qui sont du même ordre de grandeur que les forces d'attraction pour des matériaux en contact. Il faut reconnaître cependant que PADDAY et UFFINDELL (1968) en appliquant la première et ISRAELACHVILI (1973) la seconde, ont obtenu des valeurs correctes d'énergies de surface d'hydrocarbones. Il en est de même pour FOWKES (1968) qui a employé une méthode de sommation de potentiels pour un modèle en couches dans lesquelles les centres atomiques sont supposés répartis uniformément. Par ailleurs, KRUPP (1967) a proposé une interprétation de mesures de forces d'adhésion de particules à l'aide de la méthode de LIFSHITZ en adoptant une distance intermatériaux arbitraire.

Le défaut majeur de ces méthodes est de négliger le rôle de la structure atomique, ce qui les rend inapplicables dans notre cas.

D'autre part, on ne peut appliquer rigoureusement une méthode de sommation de potentiels interatomiques, telle que celle décrite dans la deuxième partie, car la configuration atomique de l'interface est inconnue et il semble difficile de la calculer comme dans le cas d'interfaces cristallines, par exemple (cf. FLETSCHER, 1971) à cause du trop grand nombre de degrés de liberté.

Toutefois, dans le cas particulier de l'interaction d'un polymère et d'un cristal moléculaire tel que l'octogène β , on peut penser qu'un monomère en contact avec le cristal n'est pas nécessairement adsorbé dans un site préférentiel, à cause des distances intramoléculaires fixes dans un polymère et qu'il subit de la part du cristal un champ moyen qu'il est possible de calculer par la méthode de sommation de potentiels interatomiques décrite dans la partie précédente. Du fait de la faible portée du champ cristallin, l'énergie moyenne ainsi calculée doit fournir un ordre de grandeur de l'énergie d'interaction d'un polymère avec le cristal.

.../...

III. 1 - LA METHODE.

Elle est inspirée des calculs d'interaction d'alcanes avec le graphite par LAL et SPENCER (1974) et des travaux de PISANI et Coll. (1973) concernant l'adsorption des gaz rares sur le graphite. Dans les travaux des premiers, les calculs avaient été allégés par l'adoption d'un potentiel moyen atome-surface (au lieu d'un potentiel atome-atome). Ceci n'est pas possible pour l'octogène à cause de la grandeur des molécules.

L'énergie d'interaction d'une molécule A (ou d'un groupe d'atomes) avec la surface d'un cristal peut s'écrire, si l'on néglige les effets de non-additivité :

$$U(x,y,z,\psi_1,\psi_2,\psi_3) = \sum_B \Phi(A,B)$$

où B désigne une molécule du cristal.

$\Phi(A,B)$ est l'énergie entre les molécules A et B et a pour expression :

$$\Phi(A,B) = \sum_{i\in A}\sum_{j\in B} \phi_{ij}$$

ϕ_{ij} étant l'énergie entre les atomes i de A et j de B. L'expression développée de $\Phi(A, B)$ a été exposée dans II, 1,3 .

x, y, z sont les coordonnées du centre de gravité de la molécule A dans un repère R_S orthogonal lié à la surface du cristal ; z est la cote au-dessus du cristal.

ψ_1, ψ_2, ψ_3 sont les angles d'EULER définissant l'orientation d'un repère R_M lié à la molécule par rapport au repère R_S .

.../...

Pour plus de simplicité, nous avons effectué une moyenne sur les différentes orientations et calculé l'énergie :

$$\bar{U}(x,y,z) = \frac{\int U(x,y,z,\psi_1,\psi_2,\psi_3)\; e^{-\beta U(x,y,z,\psi_1,\psi_2,\psi_3)}\; d^3\psi}{\int e^{-\beta U(x,y,z,\psi_1,\psi_2,\psi_3)}\; d^3\psi}$$

Nous avons supposé qu'il n'y a pas de relaxation des molécules appartenant à la surface du cristal ou de déplacement dû à la présence de molécules étrangères. Ceci doit être d'autant plus vérifié que les molécules du cristal ont des masses plus importantes.

Les applications étant effectuées avec des monomères simples, nous n'avons pas introduit de libertés internes traduisant leurs déformations.

Nous avons mis au point un programme (écrit en FORTRAN IV) qui permet le calcul du minimum de $\bar{U}(x,y,z)$ en fonction de z (distance de la molécule du cristal) pour un nombre de positions (x,y) donné. Le programme est écrit pour l'interaction d'une molécule de N atomes ($N \leq 100$) avec n'importe quelle face d'un cristal moléculaire dans la mesure où les hypothèses énoncées ci-dessus sont vérifiées. Le schéma de calcul est reporté en annexe.

.../...

III. 2 - LES RESULTATS.

Nous avons calculé les énergies d'interaction de différents monomères avec la face (011) de l'octogène β qui est une des faces les plus développées. Le calcul a été effectué pour les huit positions définies dans la figure 9.

La position cristallographique et la conformation des molécules d'octogène β sont supposées être les mêmes que dans un cristal infini. Les coordonnées atomiques sont donc celles qui figurent dans le tableau 5. Les paramètres de la maille sont (H. CADY, 1963) :

$$a = 6,54 \text{ Å} \quad ; \quad b = 11,05 \text{ Å} \quad ; \quad c = 8,70 \text{ Å} \quad ; \quad \beta = 124,3°$$

Les coordonnées atomiques des monomères ont été déterminées d'après les angles et les longueurs de liaison reportées dans le tableau 11. Les charges atomiques ont été calculées à l'aide d'une méthode de HÜCKEL simplifiée proposée par DEL RE (1958) (cf. Annexe) et figurent dans le tableau 12. Les polarisabilités de liaison sont reportées dans le tableau 13.

Les coefficients des potentiels de dispersion-répulsion sont ceux utilisés par COIRO (1971) (potentiel [1] en annexe). Le rayon de sommation adopté est 11 Å ce qui correspond à l'interaction avec dix sept molécules appartenant au cristal. La moyenne a été opérée sur huit orientations.

.../...

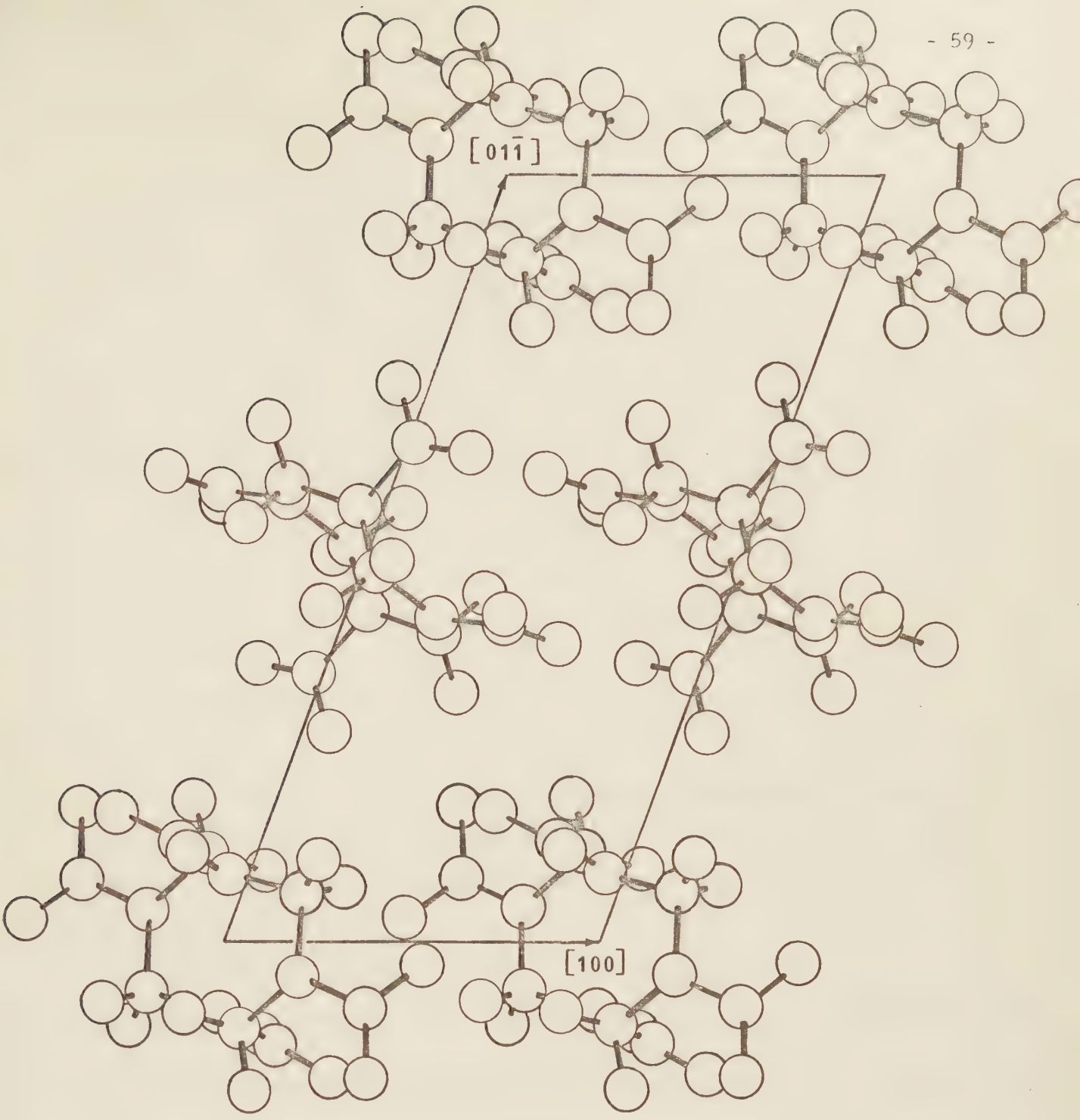
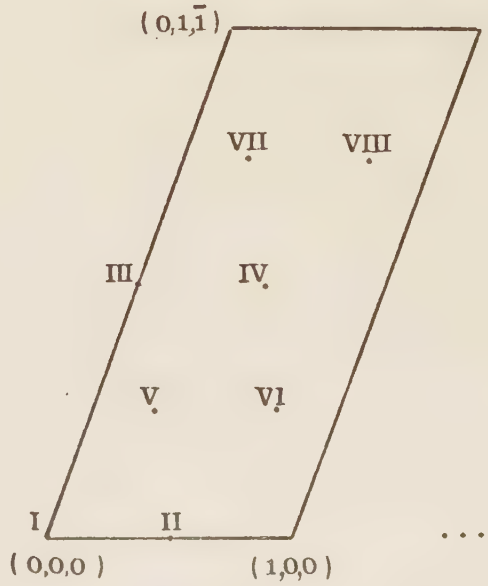


Figure 9 : Face (011)

Définition des positions. Coordonnées fractionnaires dans le repère ($\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$).



.../...

Tableau 11. Longueurs et angles des liaisons.

Liaison	Longueur (Å)	Atomes	Angles (degrés)
C - C	1,54		
C - H	1,08		
C - F	1,78		
C - Cl	1,36		
C'- O'	1,46 *	N - O'-C'	113
O'- N	1,36 *	O - N - O'	114°8
N - O	1,26 *		

* défini par $CH_2 - C'(H)(O'NO_2)$

Les atomes C - C' - O' NO_2 dans le même plan (d'après des travaux de MARINI non publiés sur la conformation du nitrate de polyvinyle) Tous les autres angles ont été pris égaux à 109, 5°.

Tableau 12. Charges atomiques (Méthode de Del Ré (1958)).

Monomère	Charges atomiques
$-CH_2 - \underset{\vert}{C}H_2$	$q_c = -0,08 \quad q_H = 0,04$
$-CH_2 - \underset{\vert}{C}'H'F$	$q_c = -0,045 \quad q_H = 0,042 \quad q_{c'} = 0,15 \quad q_F = -0,241 \quad q_{H'} = 0,053$
$-CH_2 - \underset{\vert}{C}'F_2$	$q_c = -0.021 \quad q_H = 0,045 \quad q_{c'} = 0,360 \quad q_F = -0,215$
$-CHF' - \underset{\vert}{C}'F_2$	$q_c = +0,201 \quad q_H = 0,056 \quad q_{F'} = -0,23 \quad q_{c'} = 0,40 \quad q_F = -0,214$
$-CF_2 - \underset{\vert}{C}F_2$	$q_c = 0,42 \quad q_F = -0,21$
$-CH_2 - \underset{\vert}{C}'H'Cl$	$q_c = -0,025 \quad q_H = 0,044 \quad q_{c'} = 0,044 \quad q_{H'} = 0,064 \quad q_{Cl} = -0,171$
$-CH_2 - \underset{\vert}{C}'Cl_2$	$q_c = 0,02 \quad q_H = 0,051 \quad q_{c'} = 0,149 \quad q_{Cl} = -0,135$
$-CH_2\underset{\vert}{C}'H'O'NO_2$	$q_c = -0,066 \quad q_H = 0,039 \quad q_{c'} = 0,110 \quad q_{H'} = 0,042$
	$q_{o'} = -0,205 \quad q_N = 0,109 \quad q_o = -0,034$

.../...

Tableau 13. Polarisabilités de liaisons ($\mathring{A}^3$).

Liaisons	a_L	a_T	Référence
C - H	0.81	0.51	[1]
C - O	0.9	0.46	[2]
C - Cl	3.2	2.2	[2]
C - F	1.2	0.4	[2]
O - N	2.48	0.62	[3]
C - C	0.99	0.27	[2]

[1] C. CLEMENT, P. BOTHOREL (1964).
[2] LEFEVRE (1965).
[3] M.J. HURON, P. CLAVERIE (1969).

Les résultats, altitudes Z correspondant au minimum de l'énergie d'interaction U_T ainsi que les composantes de celle-ci sont reportés dans le tableau 14. On peut remarquer l'importance des énergies de dispersion et de répulsion. L'énergie de polarisation apparaît négligeable dans tous les cas. Il sera donc possible de ne pas en tenir compte dans des calculs ultérieurs, ceci permettra d'économiser un temps de calcul appréciable. L'énergie électrostatique est faible, même pour des groupes polaires. Ceci peut venir du mode de calcul des charges atomiques, et il serait intéressant d'employer une méthode plus élaborée (Mac ALOON et Coll., 1972) en étudiant, notamment, l'influence de la géométrie de la chaîne polymérique sur les charges atomiques.

.../...

Tableau 14. Energie d'interaction d'un monomère avec la face (011) de l'octogène β ; U_R, U_D, U_L, U_P sont respectivement les composantes de répulsion, de dispersion, électrostatique et de polarisation (kcal/mole) ; Z est la distance d'équilibre (Å). Les positions sont définies dans la figure 8 .

Monomère	position	Z	U_R	$-U_D$	$-U_L$	$-U_P$	$-U_T$
$-CH_2-\underset{\vert}{CH_2}$	I	5,11	1,87	4,38	- 0,22	0,01	2,29
	II	5,40	1,67	3,82	0,17	0,01	2,33
	III	5,06	1,63	4,43	0,04	0,02	2,86
	IV	5,80	1,15	2,69	- 0,19	0,01	1,34
	V	4,64	2,06	5,41	0,09	0,02	3,46
	VI	5,18	1,70	4,09	- 0,23	0,01	2,16
	VII	4,80	1,55	4,49	- 0,02	0,00	2,93
	VIII	4,77	1,68	4,80	- 0,17	0,01	2,96
$-CH_2-\underset{\vert}{CHF}$	I	4,91	2,29	4,67	0,98	0,03	3,38
	II	5,20	2,05	4,29	1,69	0,04	3,98
	III	4,65	2,65	5,86	1,13	0,05	4,42
	IV	5,61	1,33	3,13	0,23	0,01	2,04
	V	3,94	4,19	8,66	2,52	0,07	7,06
	VI	4,89	1,97	4,68	0,53	0,02	3,27
	VII	4,25	2,32	6,59	1,11	0,03	5,41
	VIII	4,60	1,98	5,17	0,74	0,02	3,94
$-CH_2-\underset{\vert}{CF_2}$	I	4,96	1,98	4,68	1,18	0,03	3,92
	II	5,16	2,19	4,53	2,03	0,04	4,42
	III	4,86	2,02	4,89	0,99	0,03	3,89
	IV	5,54	1,57	3,26	0,91	0,02	2,62
	V	4,36	3,29	6,80	2,99	0,06	6,56
	VI	5,39	1,47	4,18	-0,02	0,03	2,72
	VII	4,63	1,58	4,76	0,52	0,02	3,72
	VIII	4,56	2,15	5,46	0,95	0,03	4,29

.../...

Monomère	Position	Z^-	U_R	$-U_D$	$-U_L$	$-U_P$	$-U_T$
$-CHF-CF_2$	I	5,11	2,44	5,09	1,64	0,03	4,31
	II	5,35	1,78	4,48	0,50	0,03	3,24
	III	5,10	2,52	5,33	2,15	0,04	5,00
	IV	5,78	1,38	3,31	1,62	0,02	3,58
	V	4,68	2,74	6,26	2,05	0,04	5,61
	VI	5,20	2,43	5,29	2,33	0,04	5,23
	VII	4,88	2,01	5,18	0,44	0,03	3,63
	VIII	4,70	2,64	6,18	0,78	0,02	4,35
$-CF_2-CF_2$	I	5,20	2,27	5,27	1,65	0,02	4,68
	II	5,48	1,30	4,27	-0,57	0,03	2,43
	III	5,27	1,90	4,92	0,88	0,03	3,93
	IV	5,65	1,79	3,91	2,00	0,01	4,14
	V	4,89	2,02	5,70	0,95	0,04	4,65
	VI	5,42	1,66	4,24	1,45	0,01	4,04
	VII	5,01	1,72	4,93	0,30	0,01	3,52
	VIII	4.80	2,80	6,40	1,01	0,02	4;64
$-CH_2-CH\,Cl$	I	5,13	2,41	5,56	0,70	0,03	3,88
	II	5,45	2,29	4,83	1,28	0,04	3,86
	III	4,89	3,88	6,85	0,95	0,04	3,97
	IV	5,56	2,03	4,35	0,23	0,03	2,58
	V	4,40	4,27	8,58	2,15	0,05	6,52
	VI	5,24	2,15	4,96	0,24	0,03	3,07
	VII	4,60	3,11	7,48	0,53	0,03	4,92
	VIII	4.67	3,15	7,02	0,66	0,02	4,56
$-CH_2-CCl_2$	I	5,80	1,30	4,62	0,49	0,03	3,84
	II	5,60	2,42	5,48	1,85	0,04	4,96
	III	5,20	2,94	6,92	0,98	0,05	5,00
	IV	6,12	1,33	3,95	0,02	0,02	2,66
	V	4,30	4,94	11,36	2,65	0,08	9,15
	VI	5,15	3,28	7,13	-0,19	0,04	3,69
	VII	4,40	4,71	10,69	1,02	0,04	7,04
	VIII	4,60	4,12	9,67	0,94	0,03	6,52

.../...

Monomère	Position	Z	U_R	$-U_D$	$-U_L$	$-U_P$	$-U_T$
$-CH_2-CHONO_2$	I	5, 02	3, 63	9, 37	0, 22	0, 04	6, 00
	II	5, 40	3, 31	7, 93	0, 44	0, 06	5, 13
	III	5, 27	3, 13	7, 91	0, 03	0, 03	4, 84
	IV	5, 69	2, 29	5, 95	0, 02	0, 02	3, 76
	V	4, 77	3, 84	9, 83	1, 15	0, 04	7, 18
	VI	5, 48	2, 33	6, 54	-0, 52	0, 02	3, 72
	VII	4, 68	3, 81	10,20	0, 38	0, 02	6, 79
	VIII	4, 96	3, 41	9, 17	0, 55	0, 02	6, 33

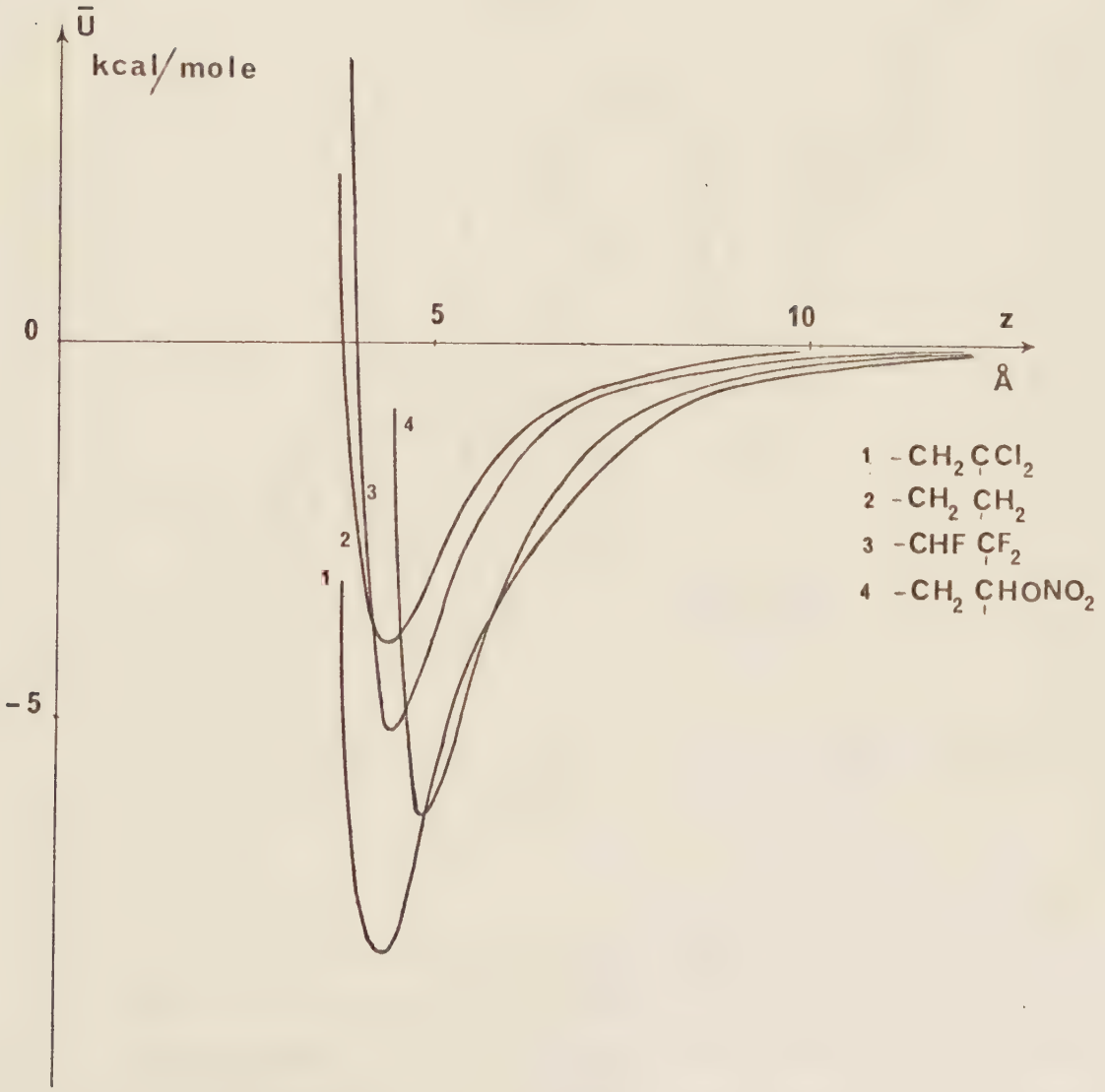


Fig.10- Energie d'intéraction de monomères avec la face (011) de l'octogène β à l'aplomb du point A (0 ; 0,8 ; - 0,8).

.../...

La figure 10 montre l'allure de l'énergie d'interaction $\bar{\bar{U}}$ (z) en fonction de la distance à la surface au voisinage du minimum. On peut noter que cette énergie est inférieure à l'énergie d'agitation thermique dès que la distance à la surface dépasse 9 Å.

Figure 11 : Energie d'interaction de-CH_2-CH_2 avec la face (011) de l'octogène (kcal/mole).

La figure 11 montre l'aspect énergétique de la face (011) pour l'interaction avec CH_2-CH_2. Les énergies sont comprises entre - 1,5 et - 4 kcal/mole. On peut noter deux sites préférentiels d'adsorption en A (0 ; 0,8 ; - 0,8) et B (0,25 ; 0,2 ; - 0,2), c'est-à-dire entre les groupements atomiques émergeant à la surface.

.../...

Il est possible, à partir de ces résultats, de calculer l'ordre de grandeur de l'énergie d'interaction d'un polymère avec le cristal d'octogène β . Du fait que les distances intramoléculaires sont déterminées par la structure du polymère, on peut penser que les monomères ne sont pas nécessairement adsorbés dans les sites préférentiels (sites A et B dans la figure 11, par exemple). Supposons les monomères arrangés selon un réseau cubique à face centrée et que la face en contact soit une face compacte. Il y a donc $n = \frac{4}{\sqrt{3}}\left(\frac{\rho N}{4M}\right)^{\frac{2}{3}}$ monomères par unité de surface dans la première couche. N est le nombre d'Avogadro, ρ la masse volumique et M la masse atomique. Si on néglige l'énergie d'interaction avec les couches suivantes, (la contribution de la seconde couche est inférieure à 10 % de celle de la première d'après la figure 10), l'énergie d'interaction totale est donnée par :

$$E_{int}\ (erg/cm^2) \simeq 450\ U_o \left(\frac{\rho}{M}\right)^{\frac{2}{3}} \qquad \text{où} \qquad U_o\ (kcal/mole)$$

est l'énergie moyenne d'un monomère de la première couche.

Les résultats sont reportés dans le tableau 19. Les densités adoptées sont celles des zones cristallines pour tous les monomères, à l'exception de CH_2CHONO_2 dont l'énergie E_{int} est, de ce fait, sous-estimée. Le mode de calcul des énergies moyennes d'adsorption, identique pour tous les monomères permet leur comparaison. Cette énergie est faible (2, 5 kcal/mole) dans le cas du polyéthylène, ce qui est attendu, elle est élevée ($\gtrsim$ 5 kcal/mole) dans le cas du polychlorure de vinylidène et du nitrate de polyvinyle et ce n'est pas toujours dû à leur polarité, moyenne (4 kcal/mole) pour les autres cas envisagés. Il est à noter que la présence d'un atome de chlore ou de plusieurs atomes de fluor (1 à 4) n'affecte pas sensiblement cette énergie.

.../...

Il apparaît que, d'après ce modèle, les énergies d'intéraction polymère - octogène sont très voisines (~ 180 erg/cm^2) du même ordre de grandeur que l'énergie de surface de l'octogène (cf. II, 3) sauf en ce qui concerne le polyéthylène et le polytétrafluoroéthylène qui sont connus pour leur propriétés non adhésives.

Tableau 15. Ordre de grandeur de l'énergie d'interaction Eint de l'octogène β avec un polymère.

Monomère	M g	ρ g/cm^3	$-U_o$ kcal/mole	-Eint erg/cm^2
$-CH_2-\underset{|}{C}H_2$	28, 05	1, 0 [1]	2, 54	125
$-CH_2-\underset{|}{C}HF$	46, 04	1, 4 [1]	4, 19	190
$-CH_2-\underset{|}{C}F_2$	64, 02	1, 9 [2]	4, 02	180
$-CHF-\underset{|}{C}F_2$	82, 03	2, 0 [1]	4, 37	170
$-CF_2-\underset{|}{C}F_2$	100, 02	2, 3 [1]	4, 00	150
$-CH_2-\underset{|}{C}HCl$	62, 50	1, 5 [1]	4, 17	175
$-CH_2-\underset{|}{C}Cl_2$	96, 95	1, 95 [1]	5, 36	180
$\underset{|}{C}H_2-\underset{|}{C}HONO_2$	89, 05	1, 6 [3]	5, 47	170

[1] Polymer Handbook (1966) édit. BRANDRUP, IMMERGUT.

[2] LANDO et Coll. (1966).

[3] POULAIN et Coll. (1973).

.../...

III.3 - CONCLUSION.

Le programme que nous avons mis au point permet le calcul de l'énergie d'interaction d'un groupe d'atomes (molécule, monomère, etc.) avec n'importe quelle face d'un cristal moléculaire, d'après une sommation de potentiels interatomiques.

L'application au calcul de l'énergie d'interaction de monomères de la forme $CR_1R_2 - C'R_3R_4$ (avec Ri = H, F, Cl ou ONO_2) avec la face (011) de l'octogène β a mis en évidence la prépondérance des énergies de dispersion et de répulsion, ainsi que la très courte portée du champ de force (~ 10 Å). Ceci montre l'importance du rôle de la première couche de monomères adsorbés dans les phénomènes d'adhésion et empêche un calcul de l'énergie d'interaction polymère-cristal par les méthodes classiques de HAMAKER ou de LIFSHITZ.

La méthode de sommation de potentiels interatomiques permet une estimation de l'énergie d'interaction polymère-cristal. Il apparaît que les valeurs trouvées concernant l'octogène β varient peu en fonction de la nature des polymères envisagés, sauf pour le polyéthylène et le téflon (matériaux connus pour leurs propriétés non adhésives).

Il serait intéressant, d'une part de tenter de corréler les résultats d'un tel calcul avec des grandeurs expérimentales, telles que chaleur d'immersion ou d'adsorption, et d'autre part d'étendre cette méthode au cas de molécules plus longues et déformables, afin de se rapprocher du cas d'un polymère.

.../...

CONCLUSION

Nous avons abordé l'étude de l'interaction d'un cristal moléculaire organique, l'octogène β , avec un polymère.

Nous avons cherché à décrire l'interaction d'un polymère avec le cristal d'après une sommation de potentiels interatomiques, l'extrapolation des méthodes classiques de HAMAKER ou de LIFSHITZ n'étant pas applicable au cas de deux matériaux en contact à cause de l'influence de la structure atomique de l'interface.

Afin de justifier le choix du potentiel employé, nous avons déterminé par cette méthode des propriétés cristallines de l'octogène β . Les paramètres de la maille (a, b, c, β) et les angles d'orientation des molécules calculés sont en bon accord avec l'expérience, malgré des hypothèses très simplificatrices (rigidité des molécules, coefficients de dilatation thermique indépendants de la température, énergie de vibration négligée). Le calcul des constantes élastiques n'a donné que l'ordre de grandeur des valeurs diagonales.

Nous avons pu noter que les résultats dépendent assez peu de la dispersion qui affecte les coefficients semi-empiriques proposés par différents auteurs (COIRO, 1971; MOMANY, 1974 ; HURON, 1973) pour les potentiels de dispersion et de répulsion.

Le calcul de l'énergie de surface des faces (011), $(\bar{1}11)$ et (010) a montré l'importance de l'énergie de répulsion.

.../...

L'application de la méthode de sommation de potentiels interatomiques au calcul de l'énergie d'interaction de monomères de la forme $CR_1R_2 - C'R_3R_4$ (avec Ri = H, F, Cl, ONO_2) avec la face (011) de l'octogène β a mis en évidence l'importance des forces de répulsion-dispersion par rapport aux forces électrostatiques et de polarisation, ainsi que la très courte portée du champ de force (~ 10 Å) qui montre la prépondérance du rôle de la première couche de monomères adsorbés et rappelle le problème expérimental de la formation du joint adhésif. Un calcul très approché de l'énergie d'interaction polymère-octogène montre qu'elle est du même ordre de grandeur que l'énergie de surface du cristal et sensiblement indépendante de la nature du polymère sauf pour le polyéthylène et le téflon dont les propriétés non adhésives sont connues.

Il semble donc qu'en général les forces mises en jeu sont suffisantes pour l'élaboration d'un joint adhésif, sous réserve d'un bon contact à l'interface. Le comportement ultérieur du joint dépend de la disparité des réponses de chacun des deux matériaux aux sollicitations mécaniques et thermiques.

Par ailleurs, nous avons déterminé expérimentalement les constantes élastiques de l'octogène β . Les vitesses ultrasonores ont été mesurées d'après l'enregistrement du coefficient de réflexion d'ondes à l'interface eau-monocristal d'octogène β , en fonction de la direction et de la face cristallographique. Les constantes élastiques ont été calculées en minimisant $\sigma = \sum_i \left(\frac{v_{icalc}}{v_{iexp}} - 1 \right)^2$. L'intérêt de cette méthode simple serait accru si l'on connaissait l'aspect théorique du coefficient de réflexion dans le cas d'un solide anisotrope, notamment au voisinage de l'angle de Rayleigh.

.../...

Enfin, nous pensons qu'il serait intéressant d'approfondir les points suivants concernant :

- les propriétés cristallines de l'octogène β :

Le calcul théorique des constantes élastiques pourrait être amélioré par la détermination expérimentale du tenseur de dilatation thermique en fonction de la température, ainsi que par l'évaluation du terme de vibration (cf. II. 2. 3).

Il serait possible de calculer les propriétés dynamiques du réseau par la méthode de sommation de potentiels interatomiques en introduisant une déformation éventuelle de la molécule (cf. PAWLEY, 1970).

- les potentiels interatomiques :

L'affinement du potentiel de dispersion-répulsion pourrait se faire par l'introduction d'une variation des coefficients en fonction de l'environnement électronique et d'autre part de l'étude de cristaux dont les molécules sont très polaires.

- le calcul de l'interaction polymère - octogène β :

L'énergie électrostatique semble être sous-estimée, en raison du calcul des charges atomiques par la méthode de Del Ré (1958). Il serait intéressant d'essayer l'application d'une méthode plus sophistiquée, telle que l'I. N. D. O (cf. annexe II) en étudiant l'influence de la géométrie sur la distribution des charges dans un polymère.

.../...

Une possibilité d'extension du modèle proposé serait l'introduction d'un paramètre de rigidité dans les calculs d'énergie d'interaction d'une molécule déformable comportant plusieurs monomères, avec le cristal, ceci permettrait d'étudier la possibilité pour un polymère d'entrer en contact avec la surface.

On peut noter que le même programme de calcul permet d'étudier l'influence de l'adsorption préférentielle de molécules de solvant ou de plastifiant à l'interface qui est un phénomène engendrant les défauts dans l'assemblage ultérieur.

ANNEXE I

POTENTIELS DE DISPERSION-REPULSION

Dans cette annexe, sont présentés les différents potentiels interatomiques de dispersion - répulsion utilisés dans la deuxième partie. Seul le potentiel [1] a été employé dans la troisième partie.

1. Potentiel [1] .

C'est un potentiel de la forme :

$$V(r_{ij}) = -\frac{A_{ij}}{r_{ij}^6} + B_{ij}\, e^{-C_{ij} r_{ij}}\, r_{ij}^{-D_{ij}}$$

adopté par COIRO et Coll. (1971). Les coefficients A, B, C, D figurent dans le tableau 16.

2. Potentiel [2] .

C'est un potentiel de LENNARD-JONES déterminé par MOMANY et Coll. (1974) d'après le calcul de structures de nombreux cristaux moléculaires :

$$V(r_{ij}) = -\frac{A_{ij}}{r_{ij}^6} + \frac{B_{ij}}{r_{ij}^{12}}$$

Les coefficients A et B sont reportés dans le tableau 16.

3. Potentiel [4]

C'est un potentiel initialement introduit par KITAYGORODSKII (1964) dont la paramétrisation a été modifiée par HURON (1973) :

$$V(r_{ij}) = k_i k_j \left[-A\left(\frac{R^o_{ij}}{r_{ij}}\right)^6 + B \exp\left(-\alpha \frac{r_{ij}}{R^o_{ij}}\right)\right]$$

avec :

$k_H = k_C = 1$; $k_O = 1,242$; $k_N = 1,145$

.../...

$R_i^o = 2\sqrt{R_i R_j}$; R_i est le rayon de VAN DER WAALS de l'atome i .

$R_H = 1.20\ \mathring{A}$; $R_C = 1.70\ \mathring{A}$; $R_O = 1,50\ \mathring{A}$; $K_N = 1,60\ \mathring{A}$

$A = 0,214$ kcal/mole ; $B = 47 \times 10^3$ kcal/mole.

$\alpha = 12,35$.

4. Potentiel [3]

C'est un potentiel analogue au précédent proposé par CAILLET et CLAVERIE (1974) et dont l'originalité est de prendre en compte l'influence de la charge atomique sur l'énergie de répulsion :

$$V(r_{ij}) = k_i k_j \left[-A \left(\frac{R_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 + \left(1 - \frac{q_i}{N_i^{val}} \right) \left(1 - \frac{q_j}{N_j^{val}} \right) \exp\left(-\alpha \frac{r_{ij}}{R_{ij}^o} \right) \right]$$

q_i et N_i^{val} sont respectivement la charge nette et le nombre d'électrons de valence de l'atome i . Les paramètres sont les mêmes que pour le potentiel précédent, sauf : $k_N = 1,18$ et $k_O = 1,36$.

.../...

Tableau 16. Coefficients des potentiels [1] et [2]

Les unités sont telles que V(r) est exprimé en kcal/mole si r est en Å.

	Potentiel [1]				Potentiel [2]	
Atomes	Aij	Bij (x 10^{-3})	Cij	Dij	Aij	Bij (x 10^{-3})
C C	327,2	301,2	0	12	370, 5	906, 0
C H	125,0	44,8	2, 04	6	125, 6	119, 5
C N	340,0	340,0	0	12	365, 9	813, 3
C O	342,3	278,7	0	12	367, 6	413, 6
C F	202,3	188,9	2, 304	6		
C Cl	684,0	255,3	1, 81	6		
H H	49,0	6,60	4, 08	0	45, 5	14, 1
H N	132,0	52,1	2, 04	6	122, 4	104, 1
H O	132,7	42,0	2, 04	6	121, 7	46, 17
H F	78, 5	25, 8	4, 344	0		
H Cl	265,2	39,8	3, 85	0		
N N	354,0	387,0	0	12	363, 1	732, 5
N O	356, 0	316, 2	0	12	365, 4	368, 8
N F	210,4	219,1	2, 304	6		
N Cl	711,5	289,2	1, 81	6		
O O	358,5	259,0	0	12	369, 0	170, 2
O F	211,8	170,5	2, 304	6		
O Cl	716, 0	238,1	1, 81	6		
F F	125, 1	105,7	4, 608	0		
F Cl	423, 0	175,3	4, 114	0		
Cl Cl	1430	220,8	3, 620	0		

ANNEXE II

LE CALCUL DES CHARGES ATOMIQUES DANS UNE MOLECULE

METHODES I. N. D. O. ET DE DEL RE

Le calcul des composantes électrostatiques et de polarisation de l'énergie d'interaction de deux molécules requiert la connaissance des charges atomiques nettes (cf. II. 1). Nous avons employé la méthode d'orbitales moléculaires I. N. D. O. introduite par POPLE et Coll. (1967) pour le calcul des charges atomiques dans l'octogène β et une méthode de HUCKEL simplifiée et proposée par DEL RE (1958) pour le calcul des charges dans un polymère.

I - La méthode I. N. D. O. ("Intermediate Neglect of Differential Overlap").

Il s'agit d'une méthode de champ autocohérent pour le calcul d'orbitales moléculaires prenant en compte tous les électrons de valence. Le calcul des intégrales d'interaction s'effectue à l'aide d'approximations et d'une paramétrisation proposées par POPLE et Coll. (1967). Nous en rappelons brièvement le raisonnement.

Le point de départ est l'équation de SCHRODINGER indépendante du temps pour le système comprenant les noyaux et les électrons de la molécule isolée :

$$H \Psi = E \Psi \qquad (1)$$

où H est l'opérateur hamiltonien, Ψ la fonction d'onde moléculaire dépendant des coordonnées d'espace et de spin de toutes les particules ; E est l'énergie de l'état correspondant à Ψ .

Du fait de l'importance du rapport des masses d'un noyau et de l'électron, il est possible de considérer les noyaux fixes : c'est l'approximation de BORN - OPPENHEIMER. L'équation précédente ne fait alors intervenir que les coordonnées électroniques et des distances internucléaires constantes. L'hamiltonien est, en unités atomiques :

$$H = - \sum_{\mu} \frac{1}{2} \nabla_{\mu}^2 + \sum_{M,\mu} \frac{Z_M}{r_{M\mu}} + \sum_{\mu<\nu} \frac{1}{r_{\mu\nu}}$$

.../...

M désigne un noyau de charge Z_M et μ , ν des électrons.

La fonction d'onde Ψ n'est fonction que des coordonnées (espace et spin) des électrons.

A ce stade, le problème est trop complexe et nécessite d'autres approximations.

La résolution de l'équation (1) est facilitée si la fonction d'onde Ψ peut être considérée comme produit de fonctions monoélectroniques :

$$\Psi = \Pi_i \ \psi_i(i)$$

(i) est une fonction (appelée orbitale) dépendant des coordonnées d'un seul électron i.

La fonction Ψ devant être antisymétrique (principe de PAULI), on est conduit à adopter la forme d'un déterminant de SLATER :

$$\Psi = \left| \psi_i(i) \ .... \ \psi_n(n) \right|$$

L'approximation suivante est de considérer les orbitales moléculaires ψ_i comme combinaison linéaire d'orbitales atomiques ϕ_μ :

$$\psi_i = \left(\sum_\mu c_{i\mu} \phi_\mu \right) \sigma_i$$

σ_i est l'une des deux fonctions de spin électronique.

La base des orbitales atomiques comprend habituellement les orbitales de valence par exemple, 1 s pour l'hydrogène, 2 s, 2 px, 2 py , 2 pz pour les éléments de la première rangée, etc...

L'ensemble des coefficients $c_{i\mu}$ est calculé par la méthode des variations qui consiste à minimiser l'énergie E par rapport à ces

.../...

coefficients. Ce procédé conduit à la résolution d'un système d'équations linéaires qui a pour équation séculaire :

$$\left| F_{\mu\nu} - S_{\mu\nu}\ \varepsilon_i \right| = 0 \qquad \text{(équations de ROOTHAAN).}$$

$$F_{\mu\nu} = H_{\mu\nu} + G_{\mu\nu}$$

$$H_{\mu\nu} = \int \phi_\mu(1) \left[-\frac{1}{2}\nabla_1^2 - \sum_M V_M \right] \phi_\nu(1)\, d\tau_1$$

$$G_{\mu\nu} = \sum_{\lambda,\sigma} P_{\lambda\sigma} \left[(\mu\nu|\lambda\sigma) - \frac{1}{2}(\mu\sigma|\nu\lambda) \right]$$

$(\mu\nu|\lambda\sigma)$ est une intégrale d'interaction biélectronique :

$$\iint \phi_\mu(1)\, \phi_\lambda(2)\, \frac{1}{r_{12}}\, \phi_\nu(1)\, \phi_\sigma(2)\, d\tau_1\, d\tau_2$$

$$P_{\lambda\sigma} = 2 \sum_i^{occ} c_{i\lambda}\, c_{i\sigma}$$

$$S_{\mu\nu} = \int \phi_\mu(1)\, \phi_\nu(1)\, d\tau_1$$

V_M est l'énergie potentielle due au noyau et aux électrons des couches internes.

La résolution des équations de ROOTHAAN se fait par itérations. Afin de réduire le temps de calcul, certaines intégrales sont évaluées semi-empiriquement, d'autres sont négligées. Plusieurs méthodes (CNDO, INDO, NDDO) sont disponibles correspondant à des niveaux d'approximations différents.

En général, la méthode INDO rend compte de façon satisfaisante de la géométrie des molécules et de la répartition électronique (JAFFE, 1969).

Les approximations sur lesquelles est fondée cette méthode sont les suivantes (POPLE et BEVERIDGE, 1970) :

- les intégrales de recouvrement d'orbitales différentes sont négligées dans les équations de ROOTHAAN et la normalisation des orbitales moléculaires :

$$S_{\mu\nu} = \delta_{\mu\nu}$$

- le recouvrement différentiel est négligé dans les intégrales d'interaction biélectronique :

$$(\mu\nu|\lambda\sigma) = \delta_{\mu\nu}\,\delta_{\lambda\sigma}\,(\mu\mu|\lambda\lambda)$$

sauf lorsque les orbitales ϕ_μ , ϕ_ν , ϕ_λ , ϕ_σ sont toutes centrées sur le même atome. Ceci permet de différencier les interactions entre deux électrons sur le même atome selon qu'ils ont des spins parallèles ou antiparallèles.

- les intégrales $(\mu\mu|\lambda\lambda)$ sont supposées ne dépendre que des atomes sur lesquels sont centrées ϕ_μ et ϕ_λ .

$$(\mu\mu|\lambda\lambda) = \gamma_{AB} \quad \begin{cases} \phi_\mu & \text{sur} \quad A \\ \phi_\lambda & \text{sur} \quad B \end{cases}$$

- le recouvrement différentiel est négligé dans les intégrales de la forme $\langle \mu | V_B | \nu \rangle$:

$$\langle \mu | V_B | \nu \rangle = \delta_{\mu\nu}\, V_{AB} \quad \begin{cases} \phi_\mu & \text{sur} \quad A \\ \phi_\nu & \text{sur} \quad B \end{cases}$$

- les éléments $H_{\mu\nu}$ sont évalués d'après :

$$H_{\mu\mu} = U_{\mu\mu} - \sum_{B \neq A} V_{AB} \qquad \phi_\mu \quad \text{sur} \quad A$$

$$H_{\mu\nu} = \beta_{AB}\, S_{AB} \qquad \begin{cases} \phi_\mu & \text{sur} \quad A \\ \phi_\nu & \text{sur} \quad B \end{cases}$$

$$H_{\mu\nu} = 0 \qquad \phi_\mu \text{ et } \phi_\nu \text{ sur } A \qquad (\mu \neq \nu)$$

.../...

Les paramètres $U_{\mu\mu}$, γ_{AB} , V_{AB}, β_{AB} sont évalués semi-empiriquement .

Les coefficients $c_{i\mu}$ étant déterminés, les charges atomiques s'en déduisent d'après :

$$q_A = \sum_{\mu} P_{\mu\mu} \; S_{\mu\mu} \qquad \phi_\mu \text{ sur } A$$

$$P_{\mu\mu} = 2 \sum_{i}^{occ} | c_{i\mu} |^2$$

2 - Méthode de Del Ré (1958).

La méthode précédente ne peut s'appliquer qu'à des molécules dont la géométrie est connue. Elle n'est donc pas adaptée au calcul des charges atomiques dans un polymère. La méthode que nous avons employée dans ce cas a été proposée par DEL RE (1958).

C'est une méthode semi-empirique fondée sur la résolution très simplifiée des équations séculaires écrites pour chaque liaison.

Supposons qu'une liaison entre deux atomes μ et ν peut être décrite par une orbitale moléculaire monoélectronique de la forme : $c_\mu \phi_\mu + c_\nu \phi_\nu$, ϕ_μ et ϕ_ν étant des orbitales atomiques centrées sur les atomes μ et ν . L'équation séculaire relative à cette liaison s'écrit :

$$\begin{vmatrix} H_{\mu\mu} - E & H_{\mu\nu} - E\,S_{\mu\nu} \\ H_{\mu\nu} - E\,S_{\mu\nu} & H_{\nu\nu} - E \end{vmatrix} = 0$$

Comme dans l'approche précédente, les intégrales de recouvrement $S_{\mu\nu}$ sont négligées.

De plus, on pose :

$$H_{\mu\mu} = \alpha + \delta_\mu \beta$$

$$H_{\nu\nu} = \alpha + \delta_\nu \beta$$

$$H_{\mu\nu} = \epsilon_{\mu\nu} \beta$$

α et β étant des constantes, qu'on n'aura pas besoin de calculer ; $\epsilon_{\mu\nu}$ est un paramètre indépendant de l'environnement contrairement à δ_μ et δ_ν qui sont influencés par les atomes directement liés à μ ou ν . On pose :

$$\delta_\mu = \delta_\mu^\circ + \sum_{\lambda \text{ adj. à } \mu} \gamma_\mu(\lambda)\ \delta_\lambda$$

Les valeurs δ_μ° , $\gamma_\mu(\lambda)$, $\epsilon_{\mu\nu}$ étant déterminées empiriquement ces équations permettent de calculer les δ_μ .

L'équation séculaire a deux solutions dont la plus faible est dans ces conditions :

$$E = \frac{1}{2}\left[2\alpha + \beta(\delta_\mu + \delta_\nu) - \beta\sqrt{(\delta_\mu - \delta_\nu)^2 + 4\,\epsilon_{\mu\nu}^2} \right]$$

Les coefficients c_μ et c_ν sont donnés par la résolution du système :

$$\begin{cases} c_\mu(\alpha + \delta_\mu \beta - E) + \epsilon_{\mu\nu}\beta\, c_\nu = 0 \\ c_\mu^2 + c_\nu^2 = 0 \end{cases}$$

On en déduit la contribution de la liaison $\mu\nu$ à la charge nette de l'atome :

$$q_{\mu(\nu)} = 1 - 2c_\mu^2 = \frac{\delta_\mu - \delta_\nu}{2\epsilon_{\mu\nu}}\left[1 + \left(\frac{\delta_\mu - \delta_\nu}{\epsilon_{\mu\nu}} \right)^2 \right]^{-\frac{1}{2}}$$

Enfin, la charge totale nette sur l'atome μ s'obtient en sommant ces contributions :

$$Q_\mu = \sum_{\nu \text{ adj } \mu} q_{\mu(\nu)}$$

.../...

La connaissance de ces charges permet le calcul du moment dipolaire. De la comparaison avec les moments dipolaires expérimentaux pour différentes molécules, DEL RE a pu déterminé un ensemble de valeurs pour les paramètres

Cette méthode a été appliquée, notamment au calcul de moments dipolaires et à l'étude de la corrélation entre charges atomiques et déplacements chimiques observés en RMN pour des acides aminés (DEL RE et Coll., 1963).

Etant donné les approximations faites, ce mode de calcul ne peut donner que des ordres de grandeur de charges nettes atomiques. Une interprétation physique assez longue des approximations est donnée par DEL RE (1958).

******

ANNEXE III

ETUDE DES PROGRAMMES DE CALCUL

Nous ne donnons qu'une brève description des programmes que nous avons élaborés. Un exposé complet deviendrait vite lourd et fastidieux.

Il y a trois programmes principaux :

"ELAST" est un programme de calcul des constantes élastiques à partir des vitesses d'ondes ultrasonores ;

"CRISTAL" permet le calcul des propriétés élastiques d'un cristal (paramètres de la maille, orientation des molécules, constantes élastiques) à partir d'une sommation de potentiels interatomiques ;

"ADS" est un programme de calcul de l'énergie d'interaction d'un groupe d'atomes avec la surface d'un cristal d'après la même méthode.

"ADS" et "ELAST" ont été écrits pour des cas généraux. "CRISTAL" peut être adapté à tout cristal de symétrie, au moins égale à monoclinique moyennant quelques modifications.

Les listings sont disponibles auprès du Centre d'Etudes de VAUJOURS. Les programmes ont été écrits en FORTRAN IV et mis au point sur C II 10070.

1 - Programme ELAST.

Ce programme permet de calculer les constantes élastiques d'un cristal de symétrie plus élevée que triclinique. Le principe du calcul est la minimisation du paramètre :

$$\sigma = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{v_{i\,exp} - v_{i\,calc}}{v_{i\,exp}} \right)^2$$

où $v_{i\,exp}$ désignent les vitesses mesurées et $v_{i\,calc}$ les vitesses calculées d'après l'équation séculaire :

$$\det \left| C_{ijkl}\, n_j\, n_l - \rho\, v^2 \delta_{ik} \right| = 0$$

dans laquelle $\vec{n}$ de composantes n_i est le vecteur unitaire de la direction de propagation et ρ la masse volumique.

Le schéma du calcul est le suivant :

a - Lecture des données.

N' : nombre de directions de propagation,

N : nombre de vitesses mesurées,

n_i : cosinus directeurs des directions de propagation,

$v_{iexp}, \delta v_{iexp}$: vitesses mesurées et leurs incertitudes,

ρ : masse volumique,

σ_{lim}: détermine la précision souhaitée,

$\Delta C_{ijkl\,max}$, $\Delta C_{ijkl\,min}$: pas initiaux et finaux du processus intératif.

.../...

b - Calcul de σ .

Pour chaque direction :

- Calcul de $A_{ik} = \sum_{j=1}^{3}\sum_{l=1}^{3} C_{ijkl}\, n_j\, n_l$

- Détermination de $\rho\, v^2_{m\,calc}$ par diagonalisation de A_{ik} .

- Classement des vitesses $v_{m\,calc}$ en fonction des $v_{m\,exp}$.

- Calcul de σ

c - Minimisation de σ .

Remplacement de C_{ijkl} par $C_{ijkl} + \Delta C_{ijkl}$, le pas ΔC_{ijkl} étant déterminé à l'aide du sous-programme STEPIT (QCPE n° 66).

Ce sous-programme repose sur une variante de la méthode d'optimisation de HOOKE et JEEVES (J. Assoc. Comput. Mach. (1961), 8, 212). Pour la recherche d'un minimum d'une fonction $f(x_1, \ldots, x_N)$ continue, réelle, unimodale, définie sur un domaine continu et dont toutes les dérivées premières sont continues, la vallée est déterminée par relaxation cyclique ; chaque variable x_i ($i = 1$ à N) varie jusqu'à ce que la fonction soit minimisée par rapport à elle. Chaque fois qu'une amélioration apparaît pendant ces variations, la taille du pas est provisoirement augmentée. Lorsqu'un minimum a été encadré, une interpolation parabolique est utilisée sur les trois points qui l'entourent et le point interpolé est testé.

Tant que le minimum de σ n'a pas été trouvé ou que $\Delta C_{ijkl} > \Delta C_{ijkl\,min}$, le calcul en b est repris avec de nouvelles constantes.

.../...

d - Lorsque le minimum est atteint.

Calcul des coefficients d'élasticité S_{mn} par inversion de la matrice C_{mn} , des compressibilités linéaires $\beta_i = \sum_{j=1}^{3} S_{ij}$ et en volume $\beta_v = \sum_{i=1}^{3} \beta_i$.

e - Si les vitesses ont été déterminées d'après l'enregistrement du coefficient de réflexion d'une onde à l'interface liquide solide (cf I. 2), le programme fait appel à un sous-programme TGV qui détermine les points d'un graphe $y(x)$ où la tangente est parallèle à Oy et de ce fait permet de calculer les vitesses $v'_{i\,calc}$ aux points critiques (cf fig. n°4) et d'en déduire le paramètre :

$$\sigma' = \sum_{i=1}^{N} \left(\frac{v'_{i\,calc} - v_{i\,exp}}{v_{i\,exp}} \right)^2$$

Si σ' n'est pas acceptable physiquement, il est nécessaire de prendre un nouvel ensemble de vitesses expérimentales et de recommencer le calcul.

f - Estimation de l'incertitude ΔC_{ijkl} .

- Calcul des constantes $C^{(m)}_{ijkl}$ correspondant à l'ensemble de vitesses ($v_{1\,exp}$, ..., $v_{m\,exp} + \delta v_{m\,exp}$, ..., $v_{N\,exp}$) d'après les étapes b, c, d et ce, pour m variant de 1 à N.
- Calcul des incertitudes ΔC_{ijkl} d'après :

$$\Delta C_{ijkl} = \left[\sum_{m=1}^{N} \left(C^{(m)}_{ijkl} - C_{ijkl} \right)^2 \right]^{\frac{1}{2}}$$

- Calcul des incertitudes sur les coefficients d'élasticité ΔS_{mn} et les compressibilités linéaires $\Delta \beta_i$ et en volume $\Delta \beta_v$.

.../...

2 - Programme CRISTAL.

C'est un programme qui permet de calculer d'après une sommation de potentiels interatomiques la structure d'un cristal (paramètres de la maille et orientation des molécules), ainsi que ses constantes élastiques. Ecrit pour une application au cas de l'octogène β il peut être aisément adapté au cas d'un cristal quelconque de symétrie plus élevée que triclinique.

a - Lecture des données.

- coefficients des potentiels de dispersion et de répulsion ;
- charges et coordonnées atomiques X_o d'une molécule de référence dans le repère $R_o \left(\frac{\vec{a}}{|\vec{a}|}, \frac{\vec{b}}{|\vec{b}|}, \frac{\vec{c}}{|\vec{c}|}, \beta\right)$;
- polarisabilités longitudinale et transversale des liaisons ;
- paramètres du processus itératif : valeurs initiales des paramètres de la maille (a, b, c, β), pas initiaux et finaux, précision .
- rayon de sommation.

b - Calcul de la structure à 0°K (cf. II, 2, 2).

- détermination dans le repère cartésien $R_c \left(\frac{\vec{b}\times\vec{c}}{|\vec{b}\times\vec{c}|}, \frac{\vec{b}}{|\vec{b}|}, \frac{\vec{c}}{|\vec{c}|}\right)$ lié au cristal, des coordonnées atomiques X_c de la molécule de référence.

$$X_c = H\ X_o$$

avec :

$$H = \begin{bmatrix} \sin\beta & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ \cos\beta & 0 & 1 \end{bmatrix}$$

- calcul des coordonnées atomiques X_I de la molécule de référence dans le repère d'inertie R_I . Les vecteurs de base V_I de ce repère sont les vecteurs propres du tenseur d'inertie qu'il faut donc diagonaliser.

$$I_{ik} = \sum m \left(X_{cj}^2\ \delta_{ik} - X_{ci}\ X_{ck} \right)$$

.../...

les sommations sont effectuées sur les atomes de la molécule.

- introduction des valeurs initiales des angles d'Euler ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 :

  . soit en lecture,

  . soit par l'identification de la matrice de passage des repères R_c à R_I avec la matrice de rotation d'Euler $\mathcal{R}(\psi_1, \psi_2, \psi_3)$.

- pour un ensemble de paramètres (a, b, c, β , ψ_1, ψ_2, ψ_3), calcul, dans le repère R_c , des coordonnées atomiques X_c des molécules situées à l'intérieur de la sphère de sommation à l'aide des relations suivantes :

$$X_c = \mathcal{R}(\psi_1\ \psi_2\ \psi_3)\ X_I$$

$$X_c' = A\ X_c + T \quad \text{avec, pour l'octogène } \beta \text{ (groupe d'espace } P\,2_1/c\ ) :$$

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad T = H \begin{pmatrix} l\,a \\ m\,b \\ n\,c \end{pmatrix} \qquad (1)$$

$l, m, n \in Z$

ou

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \quad \text{et} \quad T = H \begin{pmatrix} l\,a \\ [m + \frac{1}{2}]\,b \\ [n + \frac{1}{2}]\,c \end{pmatrix}$$

Les composantes du vecteur directeur de chaque liaison et les coordonnées des milieux des liaisons se déduisent directement des coordonnées atomiques X_c' ;

.../...

- calcul de l'énergie intermoléculaire Φ (cf. II, 1, 3).

Le calcul des contributions électrostatique, de dispersion et de répulsion ne nécessitent que la connaissance des distances interatomiques. En revanche, la contribution de polarisation requiert le calcul des composantes longitudinale et transversale du champ électrique créé au centre de chaque liaison, ce qui accroît le temps de calcul. En ce qui concerne les unités, l'énergie électrostatique est donnée par :

$$\Phi_{el}\ (\text{kcal/mole}) = 332 \sum_i \sum_k \frac{q_i\ q_k}{r_{ik}}$$

où q_i et q_k sont les charges atomiques nettes, séparées par la distance r_{ik} exprimée en Å,

- minimisation de l'énergie Φ par rapport à $a, b, c, \beta, \psi_1, \psi_2, \psi_3$.
  La variation de ces paramètres est effectuée à l'aide du sous-programme STEPIT (cf. ELAST). Pour chaque nouvel ensemble de valeurs (a , b , c , β , ψ_1 , ψ_2 , ψ_3) il y a reprise des deux étapes précédentes,

- impression des résultats.

c - Extrapolation à 300°K des paramètres a, b , c , β à l'aide du tenseur de dilatation thermique expérimental. Minimisation pour les valeurs extrapolées, du potentiel Φ par rapport à ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 . Impression des résultats (paramètres de la maille et composantes de Φ).

d - Calcul des constantes élastiques (cf. II, 2, 3).

$$C_{mn} = \frac{\partial^2 \Phi}{\partial \epsilon_m \partial \epsilon_n} \qquad m, n = 1 \text{ à } 6$$

.../...

Introduction des paramètres ϵ_m (m= 1 à 6) du tenseur de déformation ε :

$$\varepsilon = \begin{bmatrix} \epsilon_1 & \frac{\epsilon_6}{2} & \frac{\epsilon_5}{2} \\ \frac{\epsilon_6}{2} & \epsilon_2 & \frac{\epsilon_4}{2} \\ \frac{\epsilon_5}{2} & \frac{\epsilon_4}{2} & \epsilon_3 \end{bmatrix}$$

La détermination des dérivées nécessite le calcul des énergies de la forme :

$$\Phi_m^+ = \Phi \ (\ \epsilon_m \neq 0 \ , \ \epsilon_n = 0 \ ) \qquad n \neq m$$

$$\Phi_m^- = \Phi \ (\ \epsilon_m \neq 0 \ , \ \epsilon_n = 0 \ ) \qquad n \neq m$$

$$\Phi_{mn} = \Phi \ (\ \epsilon_m , \epsilon_n \neq 0 , \ \epsilon_k = 0 \ ) \qquad k \neq m \ , \ k \neq n$$

Les dérivées sont données par les relations :

$$C_{mm} = \frac{1}{\epsilon_m^2} \left[\Phi_m^+ + \Phi_m^- - 2\Phi \right]$$

$$C_{mn} = \frac{1}{\epsilon_m \epsilon_n} \left[\Phi_{mn} + \Phi - \Phi_m^- - \Phi_n^+ \right]$$

Le calcul des énergies Φ_m^+ , Φ_m^- et Φ_{mn} s'effectue selon les étapes suivantes, déjà esquissées en b :

- détermination des atomiques des molécules dans le réseau déformé T est remplacé par $\varepsilon\, T$ dans les relations (1),
- calcul de l'énergie Φ,
- minimisation de cette énergie par rapport à ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 .

En ce qui concerne les unités :

$$C_{mn} \ (\text{dyne/cm}^2) = \frac{4.184 \cdot 10^{10}}{a\, b\, c \sin\beta} \ C_{mn} \ (\text{kcal/mole})$$

1 N /m^2= 10 dyne/cm^2.

.../...

e - Impression des résultats.

Cote z correspondant au minimum et composantes de l'énergie $\bar{U}(x,y,z)$.

3 - Programme "ADS".

Ce programme permet de calculer l'énergie d'intéraction d'une molécule (ou d'un ensemble d'atomes) avec la face (h,k,l) d'un cristal moléculaire de symétrie plus élevée que triclinique.

$$\bar{U}(x,y,z) = \frac{\sum_{\psi_i} U(x,y,z,\psi_1,\psi_2,\psi_3)\ e^{-\frac{U}{kT}}}{\sum_{\psi_i} e^{-\frac{U}{kT}}}$$

$x, y, z, \psi_1, \psi_2, \psi_3$ sont respectivement les coordonnées du centre de gravité de la molécule et les angles d'Euler reliant les axes du repère d'inertie de celle-ci à un repère R_c lié au cristal.

Dans un deuxième temps, le programme calcule le minimum de cette énergie par rapport à z, la distance de la molécule à la surface. Les étapes du calcul sont les suivantes :

a - Introduction des données :

- charges et coordonnées atomiques X_M dans un repère cartésien R_M lié à la molécule. Polarisabilités des liaisons ;
- indices de Miller (h,k,l) de la face du cristal étudiée. Charges et coordonnées atomiques X_o dans le repère R_o d'une molécule de référence. Polarisabilités des liaisons. Relations de symétrie entre les différentes molécules d'une maille. Délimitation du domaine de la surface étudiée : $\vec{X}_{max}, \vec{X}_{min}, \vec{Y}_{max}, \vec{Y}_{min}$. Nombre de couples (x, y).
- coefficients des potentiels de dispersion et répulsion. Rayon de sommation ;

.../...

- nombre de configurations (définies par les angles ψ_i) utilisées pour effectuer la moyenne (relation 1) ;

- cote initiale z_{init} , pas initial Δz_{init} et final Δz_{fin} .

b - Détermination des coordonnées atomiques X_c de la molécule de référence dans le repère R_c lié à la face (hkl) du cristal et défini par :

$\vec{X_1} = \frac{\vec{X_{max}}}{|\vec{X_{max}}|}$, $\vec{X_2}$ perpendiculaire à $\vec{X_1}$ avec ($\vec{X_2}.\vec{Y_{max}} > 0$)

et appartenant à la face (h k l) $\vec{X_3} = \vec{X_1} \times \vec{X_2}$ définit la direction extérieure au cristal.

Calcul des coordonnées atomiques des molécules du cristal situées à l'intérieur de la sphère de sommation.

c - Calcul des coordonnées atomiques X_1 de la molécule extérieure dans son repère d'inertie. Les vecteurs de base de ce repère sont obtenus par diagonalisation du tenseur d'inertie.

d - Calcul de $\bar{U}(x, y, z)$.

Pour chaque position (x, y) :

Initialisation de z .

Pour chaque configuration définie par les ψ_i :

- calcul des coordonnées atomiques de la molécule extérieure dans le repère R_c à l'aide de la matrice d'Euler ;
- calcul de $U(x, y, z, \psi_1, \psi_2, \psi_3)$
- calcul de la moyenne $\bar{U}(x, y, z)$ (relation 1) ;
- minimisation de $\bar{U}(x, y, z)$ par rapport à z . La variation de z pas à pas est déterminée par le sous-programme STEPIT (cf. ELAST) ;

.../...

L'inversion de la matrice C_{mn} fournit les coefficients d'élasticité S_{mn} qui permettent de calculer les compressibilités linéaires $\beta_i = \sum_{k=1}^{3} S_{ik}$ et de volume $\beta_v = \sum_{i=1}^{3} \beta_i$

* * * * * *

ANNEXE IV

EXPERIENCES DE MOUILLABILITE

L'étude de l'angle de contact à l'interface solide-liquide permet à l'aide d'un formalisme semi-empirique élaboré par FOWKES (1964), KAELBLE (1971) de caractériser les forces à la surface de solides de faible tension superficielle (cristaux moléculaires, polymères). Etant donné le caractère préliminaire des expériences, les résultats ne sont donnés qu'à titre d'illustration.

1. Rappels du formalisme.

L'équilibre du système solide-liquide-gaz se traduit par l'équation d'Young :

$\gamma_{lg} \cos\theta = \gamma_{sg} - \gamma_{sl}$ où γ_{lg}, γ_{sg}, γ_{sl} sont respectivement les tensions interfaciales liquide-gaz, solide-gaz et solide-liquide ; θ est l'angle de contact.

En ce qui concerne les nombreuses controverses soulevées autour de cette équation et de la signification physique des γ, nous renvoyons à la démonstration de JOHNSON (1959) et à la synthèse de LINFORD (1973).

Nous rappellerons brièvement que la tension de surface (ou d'interface) γ est définie par :

$$\gamma = \left(\frac{\partial F}{\partial \Omega}\right)_{T,V,n_i}$$

F : énergie libre du système (HELMHOLTZ)

Ω : aire de la surface (ou interface)

T : température ; V : volume

ni : nombre de moles du composant i.

.../...

L'énergie libre de surface f est définie par :

$f = [F - F^{\alpha} - F^{\beta}] / \Omega$ où F^{α} (resp. F^{β}) désigne l'énergie libre d'une unité de volume de la phase α (β) multipliée par le volume de cette phase.

L'énergie libre de surface f et la tension de surface γ sont liées par l'équation :

$$f = \gamma + \sum_i \Gamma_i \mu_i$$

où $\mu_i = \left(\frac{\partial F}{\partial n_i} \right)_{T, V, \Omega, n_j}$ est le potentiel chimique du composant i et Γ_i est la concentration superficielle au sens de Gibbs de ce même composant.

Du fait que les matériaux que nous étudions ont de faibles tensions de surface (< 50 erg/cm^2), il est habituel de négliger en première approximation les phénomènes d'adsorption (GRAHAM, 1965) et d'assimiler γ_{sg} à γ_s .

Les grandeurs accessibles expérimentalement sont θ et γ_{lg} Pour déterminer γ_s , il est donc nécessaire de formuler des hypothèses concernant γ_{ls} .

Dans une première approche, ZISMAN (1964) a introduit le concept de tension critique de mouillage. Pour un support donné , la variation de $\cos\theta$ en fonction de la tension superficielle de liquides de structure homologue (par exemple des alcanes) est approximativement linéaire. La tension critique γ_c est définie par extrapolation à $\cos\theta = 1$. Cette grandeur a été reliée empiriquement à la structure chimique du support. Cependant, elle ne peut être assimilée à la tension de surface du solide , ce qui supposerait $\gamma_{sl} = 0$ d'après l'équation d'Young, ce qui est faux en général et elle dépend de la série de liquides qui la définit (MURPHY et Coll., 1972).

.../...

Dans des approches différentes, GOOD et GIRIFALCO (1957), FOWKES (1964), KAELBLE (1971) ont proposé des expressions semi-empiriques pour γ_{sl} .

GOOD et GIRIFALCO (1957), par analogie avec la relation de Berthelot pour les constantes d'attraction entre molécules identiques Aaa , Abb et différentes Aab ;

$$Aab = \sqrt{Aaa \; Abb} \qquad (1)$$

ont proposé la relation suivante pour la tension interfaciale :

$$\gamma_{ab} = \gamma_a + \gamma_b - 2 \phi \sqrt{\gamma_a \; \gamma_b}$$

ϕ est un paramètre caractéristique du couple a - b et traduisant les écarts à la loi (1) pour des molécules polaires ou non-sphériques. A cause de ce paramètre, le caractère prévisionnel de cette relation est limité.

L'hypothèse fondamentale de FOWKES (1964) est de décomposer la tension de surface en contributions des forces de dispersion γ^d , polaires γ^p , "ioniques" γ^i , etc... Pour les corps qui nous intéressent, on posera donc :

$$\gamma = \gamma^d + \gamma^p$$

Raisonnant par analogie et se fondant sur l'approximation de la moyenne géométrique pour les énergies dont dérivent les forces de dispersion, FOWKES déduit, pour expression de la tension interfaciale entre deux matériaux interagissant principalement par forces de dispersion:

$$\gamma_{ab} = \gamma_a + \gamma_b - 2 \sqrt{\gamma_a^d \; \gamma_b^d}$$

Enfin, KAELBLE (1971) a généralisé l'équation précédente au cas de l'interaction de deux corps polaires :

$$\gamma_{ab} = \gamma_a + \gamma_b - 2 \left[\sqrt{\gamma_a^d \; \gamma_b^d} + \sqrt{\gamma_a^p \; \gamma_b^p} \right]$$

.../...

Cette relation et l'équation d'Young permettent, comme nous le verrons plus loin (page 103) le calcul des composantes polaires et de dispersion de la tension de surface à partir de mesures d'angles de contact et de tensions superficielles de liquides.

2 - Mode expérimental.

Les tensions superficielles ont été mesurées à l'aide d'un tensiomètre de Thibaud équipé d'un étrier de platine. Les angles de contact (angles à l'avancée) ont été mesurés par la méthode de la goutte sessile à l'aide d'un oculaire micrométrique muni d'un réticule. Les résultats présentés dans le tableau 2 sont les moyennes de mesures effectuées sur une vingtaine de gouttes à 20°C. En général, la reproductibilité des valeurs d'angles de contact est de l'ordre de ± 3°.

L'octogène β se présente sous la forme de monocristaux de 10 - 20 mm obtenus par recristallisation. Seules les faces (0 1 1) et $(\bar{1}\ 1\ 1)$, les plus développées, ont été étudiées.

Les polymères employés sont : un nitrate de polyvinyle, un polysulfone, un polychlorotrifluoroéthylène (kel F), un copolymère butadiène styrène, un polyuréthane (estane), un acétate de polyvinyle (rhodopas), un polyisobutene (vistanex), un polycarbonate (makrolon) et un géon 222 (préparé à partir d'un copolymère de chlorure de polyvinyle). Ils ont été préparés sous forme de films à partir de solutions.

Toutes les surfaces ont été nettoyées avec un détergent puis rincées à l'eau bidistillée, sous ultrasons et conservées sous dessicateurs.

.../...

TABLEAU 2 - Angles de contact (degrés) T = 20°C.

Liquides	γ dyne/cm	Octogène β (011)	Octogène β ($\bar{1}11$)	Paraffine	Nitrate de polyvinyle	Polysulfone	Kel F	Géon 222	Copolybutadiène styrène	Estane	Rhodopas	Makrolon	Vistanex
Glycérol	61,8	62	54	96	64	69	89	66	81	64	66	76	88
Formamide	56,2	50	23	89	69	74	74	63	70	47	27	67	79
Eau bidistillée	67,4	69	57	98	68	21	86	76	86	63	63	89	90
Iodure de méthylène	46,9	30	40	54	39	56	63	25	-	26	40	25	56
Ethylène-glycol	47,3	51	45	82	48	47	-	56	64	45	47	63	73
Butane-diol 1-4	43,3	48	48	78	49	-	-	49	-	-	-	62	-
2 éthoxy-éthanol	27,4	-	-	38	-	-	-	-	9	-	-	-	26
Polyéthylène-glycol 400	43,3	32	27	70	-	-	-	-	50	-	-	-	65
Hexadécane	27,6	-	-	23,6	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Tridécane	26,6	-	-	17,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-

3 - Interprétation.

- Composantes de la tension superficielle des liquides (tableau 3).

Les composantes γ_i^d et γ_i^p de la tension superficielle d'un liquide ont été calculées d'après les mesures d'angles de contact sur un corps de référence, une paraffine et à l'aide du système suivant :

$$\gamma_i = \gamma_i^d + \gamma_i^p$$

$$\gamma_i \ (1 + \cos \theta_i) = 2 \left[\sqrt{\gamma_i^d \gamma^d} + \sqrt{\gamma_i^p \gamma^p} \right]$$

(équations d'Young et de Kaelble).

La composante de dispersion de la paraffine $\gamma^d = 25{,}4 \text{ erg/cm}^2$ a été déterminée d'après l'interaction avec le tridécane et l'hexadécane. (Cette intéraction se produisant par forces de dispersion, le terme $\sqrt{\gamma_i^p \gamma^p}$ est nul). Cette valeur est en accord avec les résultats déjà publiés (FOWKES, 1964 ; OWENS et WENDT, 1969). La composante polaire $\gamma^p = 0{,}5 \text{ erg/cm}^2$ qui traduit les effets d'induction a été relevée dans un travail de KAELBLE (1970). Les écarts types sont élevés et dûs à la difficulté d'obtenir des surfaces homogènes et reproductibles.

Cette imprécision (qui est du même ordre de grandeur chez FOWKES, 1965) empêche une interprétation rigoureuse, mais doit permettre la comparaison des valeurs finales γ_s^d, γ_s^p et γ_s pour différents supports.

.../...

Tableau 3 : Composante de la tension superficielle des liquides (erg/cm^2).

Liquides	γ	γ^a	γ^p (σ)
Glycérol	61.8	40.6	21.2 (6.4)
Formamide	56.2	32.1	24.1 (5.3)
Eau bidistillée	67.4	44.6	22.8 (5.5)
Iodure de Méthylène	46.9	1 *	45.9 (4)
Ethylène-glycol	47.3	25.9	21.4 (2.5)
Butane diol 1-4	43.3	23.2	20.1 (2.9)
2-Ethoxy éthanol	27.4	7.3	20.1 (1.4)
Polyéthylène glycol 400	43.3	16.3	27.0 (5.5)

* OWENS, WENDT (1969).

- Composantes de la tension superficielle des solides.

L'intéraction d'un solide **s** et d'un liquide **i** se traduit par la relation :

$$\gamma_i (1 + \cos \theta_i) = 2 \left[\sqrt{\gamma_s^d \gamma_i^d} + \sqrt{\gamma_s^p \gamma_i^p} \right]$$

et il suffit d'une autre mesure avec un liquide **j** différent pour pouvoir calculer les solutions γ_s^d , γ_s^p d'un système linéaire de deux équations à deux inconnues. La cohérence du modèle doit se vérifier d'après la dispersion des valeurs γ_s^d, γ_s^p et γ_s obtenues à partir de couples (**i** , **j**) différents. Pour que ces solutions soient acceptables on constate que le déterminant Δ du système ne doit pas être trop faible, pratiquement $| \Delta | > 10$ cgs. (Cette condition est analogue à $\Delta \neq 0$ pour un système mathématique). Les couples de liquides qui remplissent cette condition sont les suivants (tableau 4) :

.../...

- Tableau 4 -

Couples i – j	|Δ| c. g. s.	Couples i – j	|Δ| c. g. s.
1-3	38, 5	3-4	33, 5
1-7	16, 1	3-5	29, 8
1-8	14, 5	3-6	28, 2
2-3	40, 5	3-8	22, 2
2-7	17, 1	4-7	12, 1
2-8	15, 5	5-7	10, 3

1 Glycérol	5 Ethylène Glycol
2 Eau	6 Butane Diol 1-4
3 Iodure de méthylène	7 2-Ethoxy-éthanol
4 Formamide	8 Polyéthylène Glycol 400

Les moyennes des composantes de dispersion et polaire de la tension superficielle figurent dans le tableau 5.

Dans le cadre de ce modèle, la face $(\bar{1}11)$ apparaît comme plus polaire que (011).

- Essai de corrélation avec les propriétés adhésives.

Certains auteurs ont avancé une telle corrélation (KAELBLE, 1971 ; Y. KITAZAKI, 1973). Dans le tableau 5 sont également reportées les contraintes à la rupture de joints octogène (011) - polymères effectués par VIGNOLLET et Coll. (1971).

Solide	$\bar{\gamma}_s^d$	σ	$\bar{\gamma}_s^p$	σ	$\bar{\gamma}_s$	σ	N	F (bars)	Rupture
Octogène β									
(011)	34.8	1.8	6.8	1.1	41.6	1.0	8		
$(\bar{1}11)$	27.9	2.5	15.2	2.9	43.1	1.7	8		
Nitrate de Polyvinyle.	33.4	0.4	5.8	1.1	39.2	0.7	5	16	Cr
Polysulfone	41.2	0.2	3.2	0.4	44.4	0.2	5	3.5	A
Géon 222	40.2	0.3	3.1	0.5	43.3	0.3	5	13	Cr
Kel. F	22.4	0.3	3.7	0.9	26.1	0.6	3	3.5	A
Copolybutadiène Styrène.	21.7	1.4	5.7	1.2	27.4	0.2	4	3.5	A + Cr
Esthane.	38.1	0.4	7.3	1.0	45.4	0.7	4	10	Cr
Rhodopas.	32.3	0.4	8.2	1.3	40.5	1.0	4	12	Cr
Vistanex.	24.8	0.9	2.0	0.3	26.8	0.6	10	1.5	A + Cp
Makrolon.	41.8	0.4	1.0	0.4	42.7	0.1	5	3.7	A

Tableau 5.

Moyennes $\bar{\gamma}_s^d$, $\bar{\gamma}_s^p$, $\bar{\gamma}_s$ des composantes de dispersion et polaire de la tension superficielle. (σ : écart-type de ces moyennes calculées d'après N couples).

F : contrainte à la rupture d'un joint octogène β (011) - polymère.
Caractère de la rupture : Cr : cohésive dans le cristal ; Cp : cohésive dans le polymère ; A : dans la zone interfaciale.

Effectivement, il est possible de dégager une tendance selon laquelle une bonne adhésion entre l'octogène β et un polymère est

observée lorsque les valeurs de leurs composantes de tensions de surface sont voisines. Cependant, il y a des exceptions concernant le Géon 222 et le polysulfone et cette corrélation apparaît assez imprécise.

4 - Conclusion.

Nous émettrons certaines réserves quant au fondement théorique de cette méthode.

Dans la décomposition de la tension de surface en composantes polaire et de dispersion, ou toute autre composante provenant de forces attractives, l'influence des forces de répulsion est négligée ; or, comme le montre un calcul d'énergie de surface (II, 3), cette influence est importante.

L'origine de l'expression de la tension interfaciale (relation 2) semble confuse. Elle est fondée sur une analogie avec une relation entre énergies internes (KAELBLE, 1971). Or, cette tension interfaciale est une énergie libre et le terme entropique est du même ordre de grandeur que l'énergie interne pour les matériaux de faibles tensions de surface. De plus, les forces de répulsion sont également négligées dans cette relation.

L'influence de l'adsorption de molécules du liquide est négligée. Il n'y a pas de démonstration de cette approximation.

Enfin, la mauvaise précision affectant les valeurs de γ_L^d , γ_S^d et γ_S^p ne permet pas de justifier les hypothèses de ce schéma.

.../...

Toutes ces réserves n'empêchent pas que cette méthode peut apporter des informations, lors de modifications de surface par exemple (cf. BASZKYN, 1974) où l'on observe la variation de paramètres γ_s^d , mais le problème de l'interprétation de ce paramètre reste posé.

De ce fait, au lieu de continuer dans cette voie et essayer d'améliorer notre technique expérimentale (surtout en ce qui concerne la pureté des produits), il nous a paru préférable de chercher à décrire les forces à l'interface octogène β - polymère par un calcul de sommation de potentiels interatomiques (cf. partie III).

* * * * * *

BIBLIOGRAPHIE

ALDER B. J. - VAISNYS J. R. - JURA G. (1959).
Penetration depth of the surface effects in molecular crystals. J. Phys. Chem. Sol. 11, 182.

ALEKSANDROV K. S. - BELIKOVA G. S. - RYZHENKOV A. P. - TESLENKO V. R. - KITAIGORODSKII A. I. (1963).
The elastic constants of molecular crystals. Sov. Phys. Cryst. 8 (2), 164.

BASZKYN A. (1973).
Polyéthylène oxydé ou greffé à l'acide maléique en surface.
Thèse Sciences Physiques, Paris.

BENSON G. C., YUN K. S. (1967).
Surface energy and surface tension of crystalline solids - in "the solid-gas interface". - FLOOD Vol. 1, 203 - DEKKER.

BERTONI H. L., TAMIR T. (1973).
Unified theory of Rayleigh angle phenomena for acoustic beams at liquid-solid interfaces. Appl. Phys. 2, 157.

BORN M. - HUANG K. (1954).
Dynamical theory of crystal lattices. Oxford University press.

CADY H. H. - SMITH (1961).
Studies on the polymorphs of HMX. Report n° LAMS - 2652. Los Alamos scientific laboratory.

CADY H. H. - LARSON A. C. - CRAMER D. T. (1963).
The crystal structure of α- HMX and a refinement of the structure of β-HMX. Acta cryst. 16, 617.

CAILLET J. - CLAVERIE P. (1974).
Differences of nucleotide stacking patterns in a crystal and in binary complexes. Biopolymers 13, 601.

CAVAGNAT R. M. (1972).
Discussion des vibrations de réseau de la trinitro 1, 3, 5 hexahydrostriazine et de la tetranitro 1, 3, 5, 7 octahydrotetrazocine 1, 3, 5, 7.
Thèse, Bordeaux.

CHOI C. S., BOUTIN H. P. (1970).
A study of the crystal structure of β-cyclotetramethylene tetranitramine by neutron diffraction
Acta cryst. B 26, 1235.

CHOU T. H. Mc BRIDE S. L., RUMIN N. (1971).
Acoustic phase velocity measurements along general directions in non-isotropic crystals. Can. J. Phys. 49, 1597.

CLAVERIE P. (1973).
Contribution à l'étude des interactions moléculaires. Thèse Sciences Physiques - Paris.

CLEMENT C. - BOTHOREL P. (1964).
Etude de l'anisotropie optique des alcanes normaux. J. Chim. Phys. 60, 1262

COBBLEDICK R. E., SMALL R. W. H., (1974)
The crystal structure of the δ - form of the 1, 3, 5, 7 - tétranitro - 1, 3, 5, 7 - tétraazacyclooctane (δ - HMX).
Acta Cryst. B 30, 1918.

COIRO V. M. - GIACOMELLO - GIGLIO E. (1971).
Determination of the molecular packing in the crystal of N - N' - dicyclohexylurea by means of potentiel energy calculations. Acta Cryst. B 27, 2112.

.../...

DEL RE G. (1958).
A simple MO-LCAO method for the calculation of charge distributions in saturated organic molecules. J. Chem. Soc., 4031.

DEL RE G. - PULLMAN B. - YONESAWA T. (1963).
Electronic structure of α-aminoacids of proteins. Biochem et Biophys. Acta 75, 153.

DUMIEL J. - MEVREL R. - BATICLE J. - RICHOUX G. (1973).
Cristallogénèse de l'octogène β , l'hexogène et la pentrite.
CEA-DO-140 - T. MS.

ERGIN K. (1952).
Energy ratio of the seismic waves reflected and refracted at a rock-water boundary. Bull. Seis. Soc. Amer. 42, 349.

EYLAND P. F. - PEPINSKY R. (1955).
The crystal structure of β-cyclotetramethylene-tetranitramine.
Z. Krist. 106 (4, 5), 273.

FILHOL A. (1971).
Contribution à l'étude de la molécule d'hexogène dans le cristal et à l'état libre ou en solution. Thèse docteur-ingénieur, Bordeaux.

FLETSCHER N. H. (1971).
Crystal interface models. A critical survey. Adv. Mater. Res. 5, 281.

FOUNTAIN L. S. (1967).
Experimental evaluation of the total reflection method of determining ultrasonic velocity. J. Acoust. Soc. Amer. 42, 1, 242.

FOWKES F. M. (1965).
Attractive forces et interfaces, in "Chemistry and Physics of interfaces" vol. 1. Amer. Chem. Soc.

FOWKES F. M. (1968).
Calculation of the work of adhesion by pair potential summation.
J. Coll. Interf. Sci. 28, 493.

GLUYAS H. - HUGUES F. O. - JAMES B. W. (1973).
The elastic constants of calcium tungstate. J. Phys. D., 6, 2026.

GOOD R. J. - GIRIFALCO A. (1957).
A theory for the estimation of surface and interfacial energies. J. Phys. Chem. 61, 904 et 62, 1418 (1958).

GRAHAM P. D. (1965).
Physical adsorption on low energy solids. J. Phys. Chem. 69, 4387.

GREGORY J. (1970).
The calculation of Hamaker constants. Adv. Coll. Interf. Sci. 2(4), 396.

HAUSSUHL S. - SIERGERT H. (1969).
Bestimmung der Elastizitätstensors trikliner Kristalle : Beispiel $CuSO_4 - 5H_2O$ Zeit. Krist. Bd 129 - S - 142.

HENNEKE E. G. (1972).
Reflection - refraction of a stress wave at a plane boundary between anisotropic media. J. Acoust. Soc. Am. 51 (1) p. 210.

HIRSCHFELDER J. O. - CURTISS C. F. - BYRD R. B. (1954).
Molecular theory of gases and liquids. Wiley.

HULER E. - WARSHEL A. (1974).
Incorporation of inter- and intra-molecular forces in the calculation of crystal packing and lattice vibrations. Acta Cryst. B 30, 1822.

HUNTINGTON H. B. (1958).
The elastic constants of crystals. Sol. State Phys. 7, 213.

HUNTINGTON H. B. - GANGOLI S. G. - MILLS J. L. (1969).
Ultrasonic measurements of the elastic constants of anthracene. J. Chem. Phys. 50 (9), 3844.

HURON M. J. - CLAVERIE P. (1969).
Practical improvements for the calculation of intermolecular energies. Chem. Phys. Letters 4, 429.

HURON M. J. (1973).
Travaux non publiés cités dans CLAVERIE (1973), p. 326.

IQBAL Z. - BULUSU S. - AUTERA J. R. (1974).
Vibrational spectra of β-cyclotetramethylene-tetranitramine and some of its isotopic isomers. J. Chem. Phys. 60 (1), 221.

ISRAELACHVILI J. N. (1973).
Van der Waals dispersion force contribution to work of adhesion and contact angles on the basis of macroscopic theory. Farad. Trans. II, 69 (12), 1729.

ISRAELACHVILI J. N. (1974).
Van der Waals forces in biological systems. Quaterly Reviews of Biophysics 6 (4), 34.

JAFFE H. H. (1969).
All valence-electron semi empirical self consistent field calculations. Acc. Chem. Res. 2 (5), 136.

JOHNSON R. E. (1959).
Conflicts between gibbsian thermodynamics and recent treatments of interfacial energies in solid - liquid vapor systems. J. Phys. Chem. 63, 1655.

KAELBLE D. H. (1970).
Dispersion - polar surface tension properties of organic solids. J. Adhes. 2, 66.

KAELBLE D. H. - CIRCLIN E. H. (1971).
Dispersion and polar contributions to surface tension of polymethylene oxyde and Na -treated PTFE. J. Poly. Sci. A2, 9, 363.

KAELBLE D. H. (1971).
Physical Chemistry of adhesion Wiley Interscience.

KIM H. G., MARKOVITZ H. (1972).
Lateral surface energy of polyethylene crystals. J. Chem. Phys. 56 (7) 3341.

KITAIGORODSKII A. I. - MIRSKAYA K. V. (1964).
Calculation of the lattice energies of molecular crystals. Sov. Phys. Cryst. 9 (2), 137.

KITAIGORODSKII A. I. - MIRSKAYA K. V. (1970).
Dependance of the lattice energy of molecular crystals on the unit cell volume calculated by the atom-atom potential method and thermodynamic data. Mol. Cryst. Liq. Cryst. 6, 339.

KITAIGORODSKII A.I. (1973).
Molecular crystals and molecules. Academic Press.

KITAZAKI Y. - HATA T. (1973).
Surface chemical criteria for optimum adhesion in "Recent advances in adhesion" p. 65. LEE L.H. Edit. GORDON and BREACH.

KRUPNYI A.I.- ALEKSANDROV K.S. - BELIKOVA G.S. (1970).
Elastic constants of diphenyl. Sov. Phys. Cryst. 15 (3), 507.

KRUPNYI A.I. - AL'CHIKOV V.V. - ALEKSANDROV K.S. (1972).
Computer calculation of elasticity tensor of monoclinic crystals. Sov. Phys. Cryst. 16 (4), 692.

KRUPP H. (1967).
Particle adhesion, theory and experiment. Adv. Coll. Interf. Sci. 1, 111.

LAL M. - SPENCER D. (1974).
Interaction of alkanes with graphite. J. Chem. Soc. Farad. Trans. II 70 (5), 910.

LANDAU L. - LIFCHITZ E. (1969).
Electrodynamique des milieux continus. p. 475 Edit. Mir.

LANDO J.B. - OLF H.G. - PETERLIN A. (1966).
NMR and X - ray determination of PVF_2. J. Poly. Sci. A1, 4(4), 941.

LEFEVRE R.J.W. (1965).
Molecular refractivity and polarizability. Adv. Phys. Org. Chem. 3, 1.

LEIBFRIED G. - LUDWIG W. (1961).
Theory of anharmonic effects in crystals. Sol. State Phys. 12, 275.

LICHTENBERGER A. (1971).
Mesures de coefficients de dilatation thermique linéaire sur des monocristaux d'explosifs. I.S.L. 24/71. Des erreurs typographiques dans la partie consacrée à l'octogène . Nous avons adopté $\alpha_a = \alpha_c = 31.10^{-6}(°C)^{-1}$ et $\alpha_b = 118.10^{-6}(°C)^{-1}$; a, b, c étant les paramètres de la maille de CADY (1963). Du fait que $\alpha_a \simeq \alpha_c$ on peut supposer une symétrie axiale et négliger la variation de l'angle β avec la température.

LIM T.C., FARNELL G.W. (1968).
Search for forbidden directions of elastic surface wave propagation in anisotropic crystals. J. Appl. Phys. 39 (9), 4319.

LINFORD R.G. (1973).
Surface thermodynamics of solids. Solid State Surf. Sci. 2, 1.

Mc ALOON B.J. - PERKINS P.G. (1972).
Semi-empirical LCAO - MO ; theory for infinite systems. J. Chem. Soc. Farad. Trans. II, 68 (7), 1121.

MANDEL J. (1964).
The statistical analysis of experimental data. Interscience Pub.

MAYER W.G. (1960).
Determination of ultrasonic velocities by measurements of angles of total reflection. J. Acoust. Soc. Amer. 32 (10), 1213.

MAYER W.G. (1963).
Reflection and refraction of mechanical waves at solid - liquid boundaries J. Appl. Phys. 34 (4), 909.

MAZE G. - RIPOCHE J. (1974).
Etude de l'évolution du faisceau ultrasonore réfléchi par une interface eau-métal au voisinage du second angle critique. C.R. Acad. Sci. Paris B, T. 278, 61.

.../...

MARGENAU H. - KESTNER N. R. (1969).
Theory of intermolecular forces. Pergamon Press.

MEVREL R. - POULARD S. - DUMIEL J. - VIGNOLLET M. (1974).
Tension de surface et adhésivité. Rhéol. Acta 13, 318.

MOMANY F. A. - CARRUTHERS L. M. - Mc GUIRE R. F. - SCHERAGA H. A. (1974).
Intermolecular potentials from crystal data. J. Phys. Chem. 78 (16), 1595 et 1621.

MURPHY W. J. - ROBERTS M. W. - ROSS J. P. H. (1972).
Contact angle studies of some low energy polymer surfaces. Farad. Trans. I, 68 (7), 1190.

MUSGRAVE M. J. P. (1970).
Crystal acoustics. Holden Day.

NEIGHBOURS J. R. - SCHACHER G. E. (1967).
Determination of elastic constants from sound velocity measurements in crystals of general symmetry. J. Appl. Phys. 38 (13), 5366.

NELSON D. J. - HERMANS J. (1973).
Non bonded interatomic potentiel functions and crystal structure. Biopolymers 12, 1269.

NEUBAUER W. G. (1973).
Ultrasonic reflection of a bounded beam at Rayleigh and critical angles for a plane liquid - solid interface. J. Appl. Phys. 44 (1), 48.

OWENS D. - WENDT R. (1969).
Estimation of surface free energy of polymers. J. Appl. Poly. Sci. 13, 1741.

PADDAY J. F. - UFFINDELL N. D. (1968).
The calculation of cohesive and adhesive energies from intermolecular forces. J. Phys. Chem. 72, 1407.

PAWLEY G. S. - CYVIN S. J. (1970).
Lattice vibrations in crystals with deformable molecules ; a calculation for naphtalene J. Chem. Phys. 52 (8), 4073.

PISANI C. - RICCA F. - ROETTI C. (1973).
Calculated potential energies for the adsorption of rare gas au graphite J. Phys. Chem. 77 (5), 657.

PITZER (1959).
Inter and intramolecular forces and molecular polarizability. Adv. Chem. Phys. 2, 59.

PLONA J. J. - MAYER W. G. (1973).
Phase of ultrasonic reflection et Rayleigh angle incidence. Appl. Phys. Letters 23, 10, 536.

POPLE J. A. - BEVERIDGE D. L. - DOBOSCH P. A. (1967).
Approximate self consistent molecular orbital theory : INDO. J. Chem. Phys. 47, 2026.

POPLE J. A. - BEVERIDGE D. L. (1970).
Approximate molecular orbital theory. Mc Graw. Hill.

POULAIN G. - MICHAUD C. - POULARD S. (1973).
Etude par chromatographie sur gel et sur couche mince de la dégradation du NPV lors de vieillissements accélérés. 3 rd Symposium on chemical problems connected with the stability of explosives, p. 125. Ystad.

RICHOUX G. (1971).
Analyse conformationelle de l'hexogène en solution par diffusion Rayleigh dépolarisé. Thèse bordeaux.

ROLLINS F. R. (1968).
Ultrasonic examination of liquid-solid boundaries using a right angle reflector technique. J. Acoust. Soc. Amer. 44 (2), 431.

ROSEN J. M. - DICKINSON C. (1969).
Vapor pressures and heat of sublimation of some high - melting organic explosives. J. Chem. Engng. Data 14 (1), 120.

SCHERAGA H. A. (1969).
Symmetry and function of biological systems at the macromolecular level. Nobel Symposium 11, 43.

STALS J. (1969).
The chemistry of aliphatic unconjugated nitramines. Aust. J. Chem. 22, 2505.

TESLENKO V. R. - RYZHENKOV A. P. - RYZHOVA T. V. - ALEKSANDROV K. S. - KITAIGORODSKII A. I. (1966).
Elasticity constants of molecular crystals. Sov. Phys. Cryst. 10, 744.
N. B. la densité du stilbène est 1. 16 et non 1. 60.

VEYRET B. - RICHOUX G. (1972). Etude du diagramme électronique de quelques nitramines par la méthode CNINDO - CEA - DO/118 - T. MS.

VIGNOLLET M., J. BATICLE, R. BONJEAN (1971)
Essais mécaniques et adhésion. Rapport CEA DR. 86 - T. MS.

WALMSLEY S. H. (1968).
Lattice vibrations and elastic constants of molecular crystals in the pair potential approximation. J. Chem. Phys. 48 (5), 1438.

WILLIAMS D. E. (1972).
Direct calculation of crystalline thermal potential and molecular reorientation from non bonded interatomic potentiel anharmonicity and thermal amplitude. Acta Cryst. A 28, 84.

ZISMAN W. A. (1964).
Relation of the equilibrium contact angle to liquid and solid constitution. Adv. Chem. Ser. 43, 1.

******